Über Yangonin und Methysticin.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der hohen philosophischen Fakultät
der Georg-August-Universität zu
Göttingen : : : Vorgelegt von

Mathilde Gerhardt
aus Potsdam.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Göttingen 1914.

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth.

Angenommen
von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung.
Tag der mündlichen Prüfung: 4. August 1914.
Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach.

Meinen Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im Allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen vom Januar 1913 bis Juni 1914 auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professors Dr. W. Borsche ausgeführt.

Herrn Professor Borsche möchte ich für das mir stets bewiesene Wohlwollen und für die immer bereite Hilfe bei der Ausführung meiner Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 1

I. Über Yangonin.

A. Theoretischer Teil 3
B. Praktischer Teil 28
I. Kapitel: **Herstellung von Yangonin und Methysticin aus Rückständen der Kawaharzbereitung** 28
II. Kapitel: **Yangonin** 29
1. Aufspaltung des Yangonins zur Yangonasäure 29
2. Weiterer Abbau des Yangonins durch Aufspaltung mit Kalilauge 30
3. Umsetzung von Yangonin mit Ammoniak 34
4. Darstellung von Oxoniumsalzen aus Yangonin 37
5. Bromierung des Yangonins 41
6. Darstellung des Acetylenderivates Dehydroyangonin . . 44
III. Kapitel: **Dihydro-yangonin** 46
1. Wasserstoffanlagerung an Yangonin nach Paal 46
2. Aufspaltung des Dihydroyangonins zur Dihydroyangonasäure 47
3. Weiterer Abbau des Dihydroyangonins durch Aufspaltung mit alkoholischer Kalilauge 48
4. Nachweis der dabei entstehenden Spaltungsprodukte Aceton und Malonsäure 55
5. Umsetzung des Dihydroyangonins mit Ammoniak . . . 57
6. Oxoniumsalze des Dihydroyangonins 61
7. Versuche, das Dihydroyangonin auf andere Weise aufzuspalten 62
IV. Kapitel: **Versuch, einen yangoninähnlichen Körper zu synthetisieren** 63
1. Anisaldehydracetsäure 63
2. Umlagerung der Anisaldehydracetsäure 64

Seite

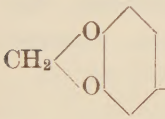
II. Über Methysticin.

A. Theoretischer Teil 65
B. Experimenteller Teil 73
I. Kapitel: **Methysticin** 73
1. Einführung einer Benzylgruppe in das Methysticin . . 73
2. Verseifung des Benzylmethysticins 74
3. Versuch einer Hydrierung des Benzylmethysticins . . 75
II. Kapitel: **Tetrahydromethysticin** 75
1. Darstellung 75
2. Benzylierung des Tetrahydromethysticins 76
3. Versuch, Benzyltetrahydromethysticin zu verseifen . . 77
III. Kapitel: **Tetrahydromethysticol** 78
1. Darstellung 78
2. Semicarbazon des Tetrahydromethysticols 78
3. Kondensation von Tetrahydromethysticol mit Benzaldehyd 79
4. Hydrierung des Kondensationsproduktes 79

Einleitung.

In der Wurzel des Kawastrauches (Piper methysticum), aus der die Südseeinsulaner durch Vergären das berauschende Getränk Kawa-Kawa herstellen, finden sich unter anderen Substanzen zwei schön kristallisierte neutrale Körper: Yangonin und Methysticin. Letzteres wurde darin bereits 1860 von Gobley[1]) entdeckt, ersteres erst 14 Jahre später von Noelting und Kopp[2]). Eingehendere Arbeiten über die beiden Verbindungen wurden jedoch erst viel später aufgenommen, und zwar wurde zunächst das Methysticin von Pomeranz[3]) in den Jahren 1888 und 1889 einer näheren Untersuchung unterzogen.

Pomeranz schloß aus seinen Untersuchungen mit großer Wahrscheinlichkeit, daß Methysticin der Methylester der Piperinoylessigsäure sei:



—CH=CH—CH=CH—CO—CH_2—$COOCH_3$ [4]).

1) Journ. de Pharm. et d. Chim. 3. Serie 37^{19}.

2) Le Monit. scientif. 1874^{920}.

3) M. 9^{863} 10^{783}.

4) Die Bezeichnung dieser Verbindung als Methylester der Piperonylenacetessigsäure mußte als nicht zutreffend geändert werden. Unter dieser Säure würde man eine Verbindung folgender Form verstehen: $CH_2\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\rangle C_6H_3—CH=CH—CO—CH_2—COOH$.

Die Arbeiten über das Yangonin[1]) fallen in noch spätere Zeit. Zwar hatten Noelting und Kopp schon versucht, durch Elementaranalysen eine Formel dafür zu finden; doch gelang es erst bei späteren Untersuchungen im Laboratorium der Firma J. D. Riedel A.-G., die Bruttoformel $C_{15}H_{14}O_4$ einwandsfrei festzustellen, die sich im Laufe aller weiteren Bearbeitungen als zutreffend erwies. Über die Konstitution des Yangonins war bis zu Beginn der vorliegenden Arbeit nur sehr wenig bekannt, was der schwierigen Zugänglichkeit des Materials zuzuschreiben ist. Erst die Entdeckung, daß einige in der Kawawurzel vorkommenden Harze eine sehr wichtige heilende Wirkung ausüben[2]), hat die Beschaffung von Yangonin und Methysticin wesentlich erleichtert. Denn die Kawawurzel wird augenblicklich in der Fabrik J. D. Riedel A.-G. in größerem Maßstabe auf diese therapeutisch wirksamen Harze hin verarbeitet, und die bei der Isolierung dieser Harze bleibenden Rückstände bestehen im wesentlichen aus Yangonin und Methysticin.

Diese Rückstände wurden mir durch Vermittelung von Herrn Professor Dr. Borsche von der Firma J. D. Riedel A.-G. gütigst zur Verfügung gestellt, und mir dadurch die Ausführung der vorliegenden Untersuchungen ermöglicht. Ich möchte der Firma auch an dieser Stelle dafür meinen wärmsten Dank aussprechen.

---

1) Riedels Berichte 1908 XXI.

2) Die Kawaharze kommen in einer Lösung in feinstem ostindischen Sandelöl unter dem Namen Gonosan in den Handel.

I. Über Yangonin.

A. Theoretischer Teil.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, waren über Yangonin einige Tatsachen bekannt. Seine Bruttoformel hatte sich durch Elementaranalyse als $C_{15}H_{14}O_4$ erwiesen, und weitere Untersuchungen hatten die Richtigkeit dieser Formel bestätigt.

Mittels der Zeiselschen Methode[1]) waren zwei Methoxylgruppen gefunden worden, und sein Verhalten gegen alkoholisches Kali hatte auf das Vorhandensein eines Laktonringes schließen lassen. Yangonin wird nämlich dadurch unter Verseifung einer Methoxylgruppe zu einer Säure $C_{14}H_{14}O_5$, „Yangonasäure", aufgespalten, die leicht unter Verlust von CO_2 in einen Körper „Yangonol" $C_{13}H_{14}O_3$ übergeht.

Bei der Darstellung des Acetylderivates der Yangonasäure, $C_{16}H_6O_6$, bildet sich unter gleichzeitigem Ringschluß ein Lakton $C_{16}H_{14}O_5$, „Acetylyangonalakton".

Weiter wies das Verhalten von Yangonin gegen Brom und Permanganat auf leicht reduzierbare Aethylenbindungen hin.

Auf dieser letzten Beobachtung fußend habe ich zunächst versucht, das Yangonin nach Paal zu hydrieren[2]). Das Reaktionsprodukt war ein einheitlicher, gut kristallisierender

1) M. 6^{989} M. 7^{406}.

2) A. 381^{52}.

Körper, dessen Analysen auf eine Dihydroverbindung $C_{15}H_{16}O_4$ stimmten.

Das Yangonin schien durch die Wasserstoffaufnahme in seinem chemischen Verhalten wenig verändert. Das Dihydroyangonin wurde durch alkoholische Kalilauge ebenfalls zu einer Säure aufgespalten, und zwar, genau wie Yangonin, unter gleichzeitiger Verseifung eines Methoxyls: es entstand Dihydroyangonasäure $C_{14}H_{16}O_5$.

Da sich bei diesem Versuch herausgestellt hatte, daß Dihydroyangonin sich leichter aufspalten ließ als Yangonin und dabei weniger harzige Nebenprodukte lieferte, so wurden alle weiteren Versuche immer zuerst mit Dihydroyangonin vorgenommen und dann auf Yangonin übertragen.

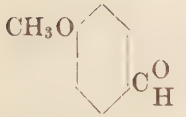
Diese Arbeitsmethode erwies sich im Laufe der Arbeit als durchaus zulässig und praktisch, da in der Tat alle Reaktionen in beiden Reihen analog verliefen, und Dihydroyangonin leichter zu bearbeiten war.

Wenn die Alkalilauge länger als in der Vorschrift[1]) angegeben und bei höherer Temperatur auf Yangonin und Dihydroyangonin einwirkte, entstanden nicht mehr die erstgenannten Säuren, sondern es wurden je zwei neue Körper, scheinbar niedrigere Abbauprodukte, gebildet.

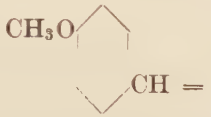
Aus dem gesättigten Körper war eine Säure ($C_{10}H_{12}O_3$) und ein aromatisch riechendes, mit Wasserdampf leicht flüchtiges Öl ($C_{11}H_{14}O_2$) entstanden. Das Öl enthielt eine Carbonylgruppe; denn es gab ein gut charakterisiertes Semicarbazon.

Analog wurde bei der Umsetzung mit Yangonin eine Säure ($C_{10}H_{10}O_3$) gefunden, und ein aromatisch riechendes Öl ($C_8H_8O_2$), das durch seinen Geruch, sein Semicarbazon und sein Phenylsemicarbazon als Anisaldehyd

1) Riedels Berichte 1908 XXIV.



identifiziert wurde. Dieses erste Abbauprodukt erlaubte den Schluß, im Yangonin sei die Gruppe

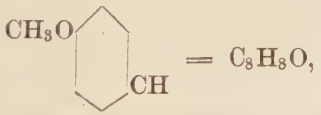


enthalten.

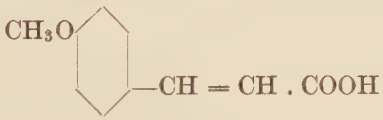
Vergleicht man die gleichzeitig entstandene Säure:

$$C_{10}H_{10}O_3 \text{ oder } C_9H_9OCOOH$$

mit der Gruppe



so unterscheiden sich die Bruttoformeln, abgesehen von der Carboxylgruppe, nur um eine Methingruppe (CH). Demnach konnte diese Säure p-Methoxyzimmtsäure:



sein.

Diese Säure wurde synthetisch nach Perkin[1]) hergestellt. Schmelzpunktvergleich und Mischschmelzpunkt dienten zur Identifizierung mit der durch Abbau erhaltenen Säure.

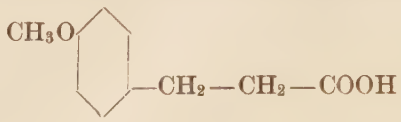
Da die Säure, die bei der Aufspaltung des Dihydroyangonins erhalten worden war, sich von der p-Methoxyzimmtsäure nur durch einen Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen unterschied:

$$C_{10}H_{10}O_3 \text{ und } C_{10}H_{12}O_3,$$

1) J. 1877 [789].

und in der p-Methoxyzimmtsäure eine Aethylenbindung vorhanden ist, die leicht 2 Wasserstoffatome addieren kann, so lag die Vermutung nahe, daß die entstandene Säure

p-Methoxydihydrozimmtsäure:



sei.

Die syntetisch gewonnene p-Methoxyzimmtsäure wurde mit Na-Amalgam reduziert, und lieferte als Reaktionsprodukt die Dihydroverbindung. Durch Vergleich der Schmelzpunkte und durch Mischschmelzpunkt erwies sich diese Säure mit der aus dem Dihydroyangonin gewonnenen Säure als identisch.

Weitere Beweise für die Identität dieser beiden Verbindungen lieferte ein Vergleich der Siedepunkte, und ein Vergleich der physikalischen Eigenschaften der aus ihren Chloriden gewonnenen Amide und Anilide.

Einen Rückschluß auf die Konstitution des vierten Körpers endlich, das bei der Spaltung des Dihydroyangonins erhaltene Öl $C_{11}H_{14}O_2$, mußte ein Vergleich mit der mit ihm gleichzeitig entstandenen Säure erlauben. Denn wie bei der Aufspaltung des Yangonins zwei verwandte Körper entstanden waren, war auch hier eine analoge Beziehung zwischen den beiden Aufspaltungsprodukten wahrscheinlich.

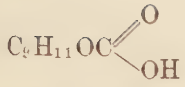
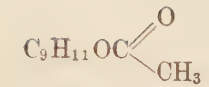
Vergleicht man nun die Säure:

$C_{10}H_{12}O_3$ oder $C_9H_{11}OCOOH$

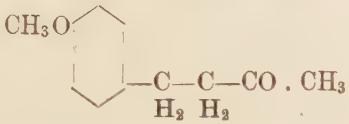
mit dem ein Carbonyl enthaltenden Öl:

$C_{11}H_{14}O_2$ oder $C_{10}H_{14}O\,.\,CO$ oder $C_9H_{11}\,.\,COCH_3O$,

so sieht man sofort, daß sich die beiden Verbindungen dadurch unterscheiden, daß die Säure eine Hydroxylgruppe, das Öl an deren Stelle eine Methylgruppe enthält:

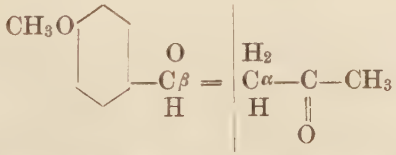
Demnach kann das Öl das Methylketon „Anisylaceton“



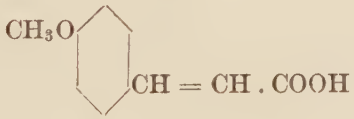
sein, das zur p-Methoxydihydrozimmtsäure gehört.

Das synthetisch [1]) gewonnene Anisylaceton erwies sich durch Siedepunktsvergleich und Vergleich der Semicarbazone als identisch mit dem Abbauprodukt.

Ich hätte, analog dem Auftreten des Anisylacetons bei der Aufspaltung des Dihydroyangonins, bei dem Abbau des Yangonins Anisalaceton finden müssen, und nicht Anisaldehyd. Sicher entsteht auch primär Anisalaceton. Doch ist es unter den angewandten Versuchsbedingungen nicht beständig und zerfällt, wie andere α, β-ungesättigte Ketone, beim Erwärmen mit Alkalilauge unter Aufnahme von Wasser in Aceton und den entsprechenden Aldehyd, in unserm Fall Anisaldehyd:



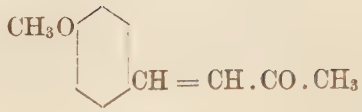
Beim Aufbau des Yangonins sind demnach als Bausteine beteiligt:



p-Methoxyzimmtsäure

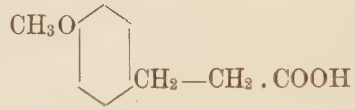
1) Durch Reduktion von Anisalaceton $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CO.CH_3$ nach Paal.

beziehungsweise:



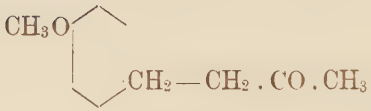
Anisalaceton.

Das Dihydroyangonin hatte beim Abbau die entsprechenden gesättigten Verbindungen geliefert:



p-Methoxydihydrozimmtsäure

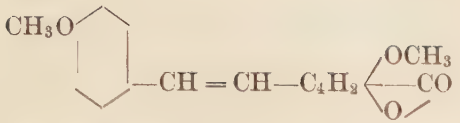
und



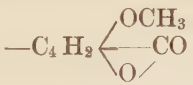
Anisylaceton.

Die Tatsache, daß aus Yangonin zwei ungesättigte Körper mit je einer Aethylenbindung in der Seitenkette entstehen, aus dem Dihydroyangonin dagegen die entsprechenden gesättigten Körper — Dihydroverbindungen, in denen die Aethylenbindung der Seitenkette durch Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen in eine einfache Bindung überführt ist — erlaubt den sicheren Schluß, daß beim Hydrieren das Yangonin die zwei aufgenommenen Wasserstoffatome an die Aethylenbindung des Zimmtsäurerestes anlagert.

Die Bruttoformel $C_{15}H_{14}O_4$ des Yangonins läßt sich also jetzt in folgender Weise auflösen:



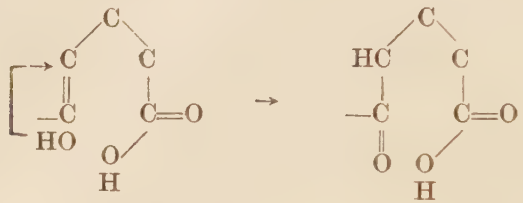
Betrachtet man die am weitesten rechts stehende Atomgruppe noch unbekannter Konstitution, so ist von vornherein klar, daß sie nicht in eine gesättigte Kette [abgesehen von dem Laktonring] aufgelöst werden kann. Aus dem Verhalten des Yangonins bei der Hydrierung muß ferner gefolgert werden, daß wir darin ein ungesättigtes, ringförmiges Gebilde vor uns haben, das durch Reduktion nach Paal nicht ohne weiteres angreifbar ist. Diese Überlegung deutet darauf hin, daß



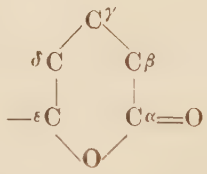
aufgelöst werden kann in einen heterocyklischen 6-Ring mit 5 Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom. Ein 5-Ring ist nicht möglich, denn dann müßte das außerhalb des Ringes in der Kette stehende Kohlenstoffatom durch eine reduzierbare Äthylenbindung gebunden sein, da zu wenig freie Valenzen verfügbar sind, um es ganz abzusättigen.

Die Annahme, daß ein 6-Ring vorliegt, wird weiter gestützt durch das Verhalten des Yangonins gegen Alkali. γ-Laktone werden erfahrungsgemäß schwerer als δ-Laktone zu den entsprechenden Oxysäuren aufgespalten; γ-Oxysäuren lassen sich nicht isolieren, weil sie spontan den Laktonring zurückbilden, δ-Oxysäuren dagegen sind soweit beständig, daß man sie unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln isolieren kann. Yangonin wird nun verhältnismäßig leicht zu der leidlich beständigen Yangonasäure aufgespalten, die nur unter gewissen Bedingungen den Laktonring zurückbildet. Daß Yangonasäure eine γ-Oxysäure ist, ist also ausgeschlossen. Man muß sie für eine δ-Oxysäure erklären, wenn auch ihre

selbst für eine δ-Oxysäure verhältnismäßig große Beständigkeit befremdet. Diese ist nur so erklärbar, daß am δ-Kohlenstoffatom im Ring eine Aethylenbindung steht, sodaß, nach erfolgter Aufspaltung, die Hydroxylgruppe am δ-Kohlenstoffatom durch Wanderung des Wasserstoffatoms in eine Karbonylgruppe übergeht, und so Rückbildung des Laktons verhindert wird:



Wie nun die zwei noch verfügbaren Wasserstoffatome H, H, und die OCH_3-Gruppe auf die drei Kohlenstoffatome β, γ und δ

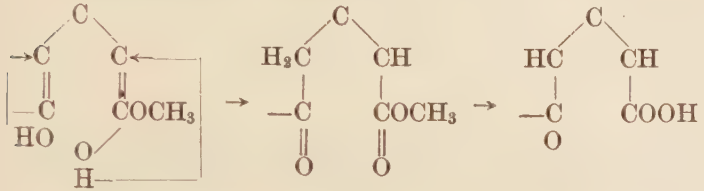


verteilt werden müssen, geht aus folgender Überlegung hervor:

Bei der Aufspaltung des Yangonins mit Alkali wird die Methoxylgruppe immer mit verseift. Wäre diese Gruppe nun an Cβ, Cγ oder Cδ gebunden, so wäre eine Verseifung nicht möglich, da ätherartig gebundene Methoxylgruppen nur durch Mineralsäuren (HJ) verseift werden.

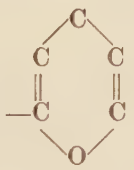
Die Verseifung der Methoxylgruppe durch Alkali ist einzig möglich, wenn sie nicht an Cβ, Cγ oder Cδ, sondern an Cα gebunden ist. Dann muß bei der Verseifung ein Halbacetal entstehen. Dieses Halbacetal: $=C\!<\!\begin{matrix}OCH_3\\OH\end{matrix}$ kann nur unter

der Bedingung in eine Säure übergehen, daß durch Umlagerung des Hydroxylwasserstoffatoms ein verseifbarer Ester entsteht. Diese Bedingung wird erfüllt, wenn Cα durch eine Aethylenbindung mit Cβ verknüpft ist, die eine Umlagerung des Wasserstoffatoms ermöglicht:

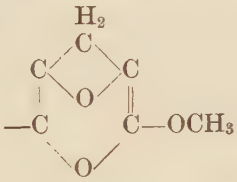


Aus diesen Überlegungen geht nun hervor, daß die beiden Aethylenbindungen in dem vorliegenden 6-Ring zwischen Cα und Cβ und Cδ und Cε stehen.

Demnach würde die innere Atomverkettung in diesem Hetero-Ring folgendermaßen beschaffen sein:

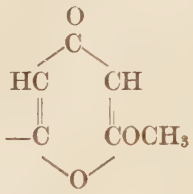


Der Verteilung der jetzt verfügbaren Atome H, H und O stellen sich keine Schwierigkeiten entgegen. Abgesehen davon, daß es sich um ein inneres Oxyd handeln könnte:



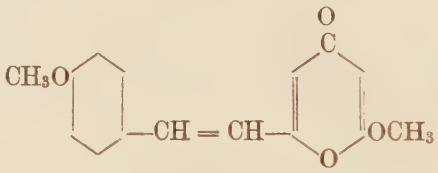
was dem ganzen Verhalten des Yangonins widerspricht, bleibt

nur die Möglichkeit, daß wir im Yangonin ein Derivat des γ-Pyrons vor uns haben:



eine Theorie, die dadurch gestützt wird, daß γ-Pyrone außerordentlich häufig in der Natur beobachtet worden sind.

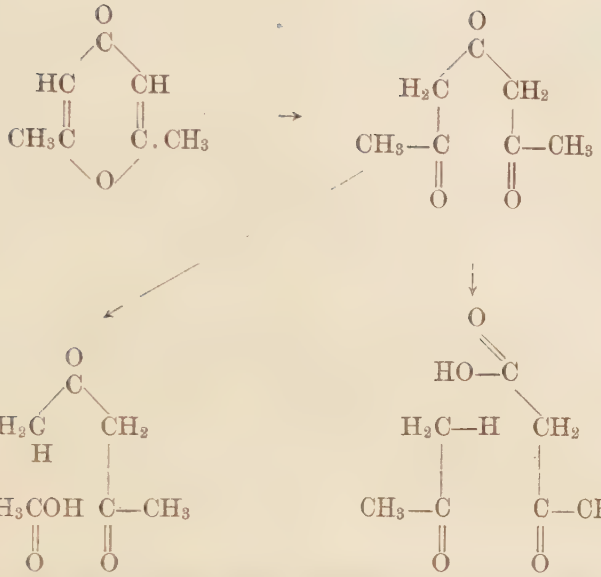
Yangonin ist also α_1-Methoxy-α_2(p-methoxyphenyl-aethylen)-γ-pyron



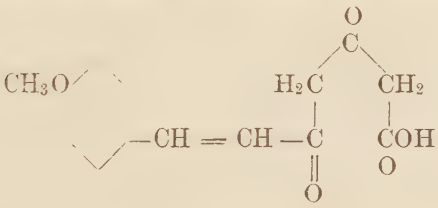
Experimentell sichergestellt wird diese Formel durch andere Abbauprodukte, die bei der Aufspaltung des Yangonins, außer den schon bekannten Verbindungen, auftreten.

Wenn die eben abgeleitete Formel richtig war, mußte die Aufspaltung des Yangonins durch Alkali analog der des von vielen Seiten untersuchten α_1, α_2-Dimethyl-γ-pyrons verlaufen.

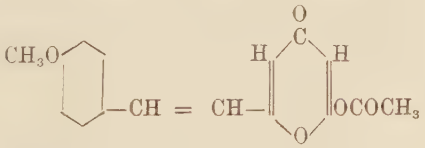
Wenn man Dimethylpyron mit Alkali stehen läßt, wird es erst zu Di-acetylaceton aufgespalten, das weiter entweder in Acetylaceton und Essigsäure oder in Aceton und Acetessigsäure zerfällt:



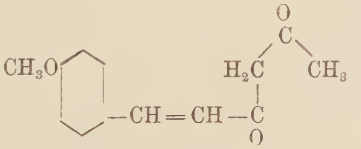
Die dem Di-acetylaceton analoge bei der Aufspaltung des Yangonins auftretende Verbindung ist Yangonasäure[1]):



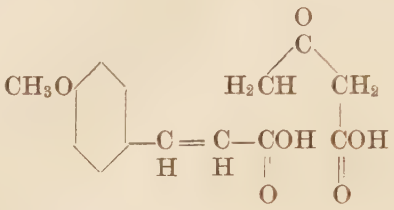
1) Dementsprechend ist Acetylyangonalakton (s. S. 3)



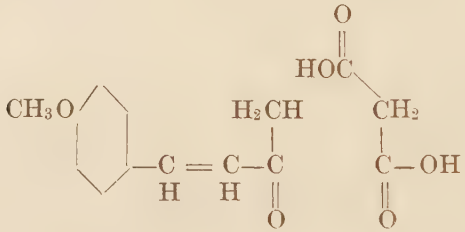
und Yangonol (s. S. 3)



Diese muß einmal in p-Methoxyzimmtsäure und Acetessigsäure zerfallen:



und daneben Anisalaceton (bezw. Aceton und Anisaldehyd) und Malonsäure liefern:



Da die Aufspaltung des Yangonins weniger glatt verläuft als die des Dihydroyangonins, und die beiden Körper sich in diesem Punkt vollkommen analog verhalten müssen, so wurde der Beweis für einen derartigen Verlauf der Aufspaltung experimentell am Dihydroyangonin durchgeführt. Dabei waren als Reaktionsprodukte neben p-Methoxydihydrozimmtsäure Acetessigsäure [bezw. Aceton], neben Anisylaceton Malonsäure zu erwarten.

Aceton wurde durch sein Phenylsemicarbazon identifiziert.

Malonsäure wurde, da es keine leicht auszuführende, zuverlässige Reaktion auf Malonsäure gibt, durch CO_2-Abspaltung in Essigsäure überführt, die sich durch ihren Geruch und ihr Silbersalz identifizieren ließ.

Die Formulierung des Yangonins als γ-Pyronderivat wird weiter gestützt durch seine Fähigkeit, Oxoniumsalze zu bilden.

Bekanntlich geben γ-Pyrone mit starken Säuren salzartige Verbindungen, die nach v. Baeyer[1]) entstehen, indem das Ring-O aus dem zweiwertigen in den vierwertigen Zustand übergeht

[2])

und als den Ammoniumsalzen entsprechende „Oxoniumsalze" betrachtet werden. Sie sind für sich großenteils sehr zersetzlich, aber wie die Ammoniumsalze befähigt, mit anorganischen Salzen zu beständigen Doppelsalzen zusammenzutreten, Dimethylpyron-chlorhydrat z. B. mit $AuCl_3$, $PtCl_4$ u. s. w.[3]). Ähnliche Körper mußten sich auch aus Yangonin erhalten lassen, wenn es ein γ-Pyronabkömmling ist. Ich habe sie auch tatsächlich aus der Lösung des Yangonins in Eisessig-Salzsäure durch $FeCl_3$, $AuCl_3$ und $PtCl_4$ ausfällen können.

Eisen- und Goldchlorid bildeten mit Yangonin eigentümlich zusammengesetzte Salze, deren Analoga man aber auch bei den Dimethylpyron-Doppelsalzen findet[4]). Die Zu-

1) B. 43 2337 A. 384 210.
2) X = Säureradikal.
3) B. 34 3741 A. 322 312.
4) B 34 3741.

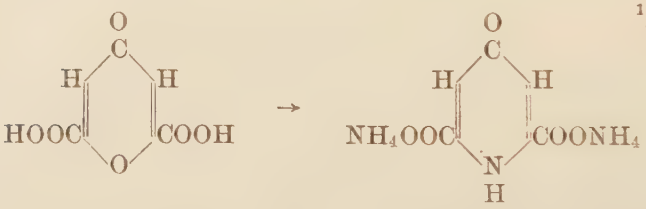
sammensetzung dieser Doppelsalze ergab sich aus den Analysen als:

2 Yangonin . HCl . $FeCl_3$ und
2 Yangonin . HCl . $AuCl_3$.

Das Platinsalz ist dagegen normal zusammengesetzt, kristallisiert aber mit einem Mol. Essigsäure:

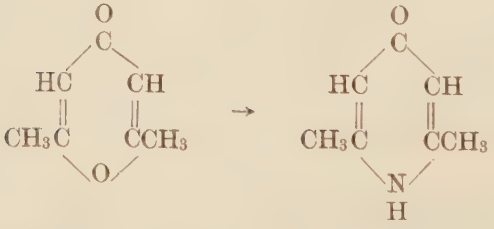
2 Yangonin . 2 HCl . $PtCl_4$. CH_3COOH.

Bei den Untersuchungen über Pyron und seine Derivate hatte man gefunden, daß diese ein Sauerstoffatom enthaltenden 6-Ringe durch Behandlung mit Ammoniak in Pyridinderivate übergehen. So hatte man aus Chelidonsäure das Ammoniumsalz der entsprechenden α, α_1-Pyridindicarbonsäure erhalten.



[1]

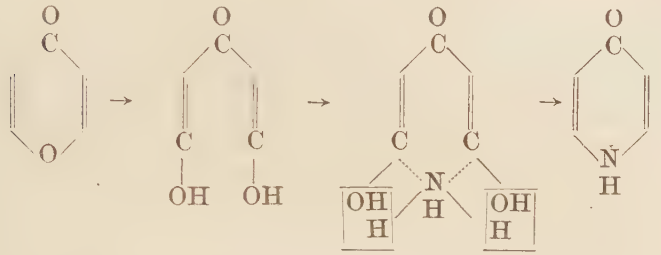
Aus α, α_1-Dimethyl-γ-pyron war γ-Oxylutidin hergestellt worden:



u. a. m. [2]

1) M. 5 [384].
2) A. 257 [277].

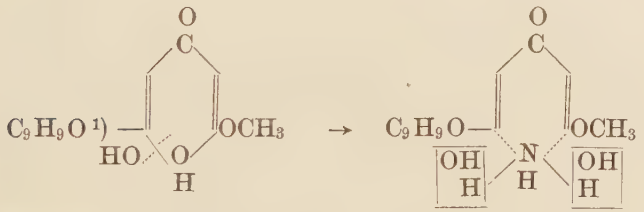
Die Umsetzung vollzieht sich jedenfalls so, daß das Pyron zuerst zu einem Triketon aufgespalten wird, das in der Dienolform mit Ammoniak reagiert, und zwar so, daß unter Austritt von zwei Molekülen Wasser der Ring wieder geschlossen wird; der 6-Ring weist jetzt an Stelle des Sauerstoffatoms ein Stickstoffatom auf:

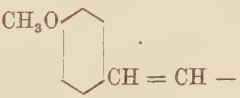


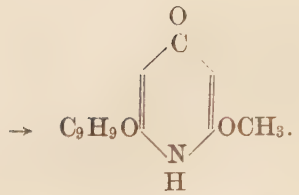
Es schien nun von Interesse, das Verhalten von Yangonin Ammoniak gegenüber zu untersuchen.

Es gab vier Möglichkeiten, wie Yangonin mit Ammoniak reagieren konnte.

Einmal konnte Yangonin aufgespalten werden, und so glatt mit Ammoniak reagieren, daß keine Umlagerung und infolge dessen keine Verseifung eintreten konnte:



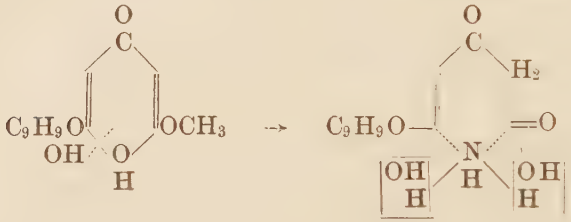
1) C_9H_9O = 



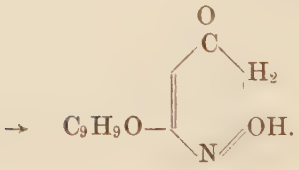
I.

Die Methoxylgruppe bleibt erhalten, das Reaktionsprodukt sollte eine schwache Base sein.

Zweitens kann nach der Aufspaltung Umlagerung und Verseifung eintreten. Ammoniak reagiert dann auf der einen Seite wie vorher, auf der andern mit der Carboxylgruppe:

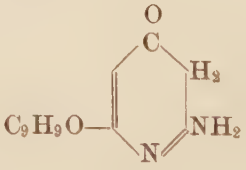


II.



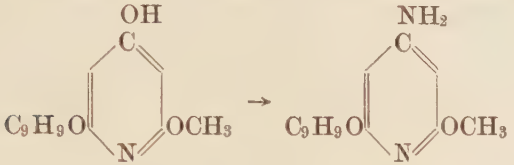
Das Reaktionsprodukt sollte überwiegend saure Eigenschaften haben.

Drittens aber kann die Hydroxylgruppe in II wieder mit Ammoniak reagieren, sodaß sie durch eine NH_2-Gruppe ersetzt wird:



III.

Und viertens kann Form I als Pyridinderivat in der Enolform reagieren und ebenfalls eine Amidoverbindung geben:

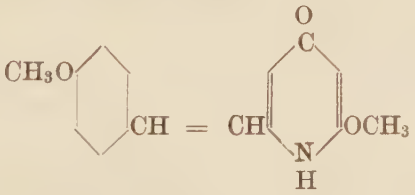


IV.

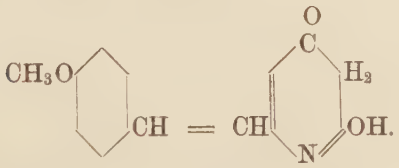
Diese Untersuchungen wurden sehr erschwert durch den Umstand, daß Yangonin mit Ammoniak nur im Bombenrohr bei 150° reagierte, Bedingungen, die der Schwerlöslichkeit des Yangonins zuzuschreiben sind. Der hohe Druck und die verhältnismäßig hohe Temperatur bewirkten, daß teilweise Verharzung der stickstoffhaltigen Reaktionsprodukte eintrat, die ihrer Reinigung außerordentlich hinderlich war.

Es konnte ein basisches und ein saures Reaktionsprodukt gefaßt werden, deren Analysen auf die folgenden Formeln führten:

1) basisches Produkt [Fall I]:



2) saures Produkt [Fall II]:



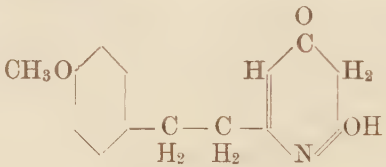
Die Verhältnisse bei der Umsetzung des Dihydroyangonins waren noch weit verwickelter, weil es, alkaliempfindlicher,

auch von Ammoniak stärker zersetzt wurde. Trotzdem mußten dieselben Bedingungen wie bei Yangonin eingehalten werden, da bei niedrigerer Temperatur die Ausbeute an stickstoffhaltigen Reaktionsprodukten sehr gering war. Aus dem Reaktionsgemisch konnten fünf verschiedene Körper isoliert werden:

1. p-Methoxydihydrozimmtsäure;
2. Anisylaceton;
3. p-Methoxydihydrozimmtsäureamid,

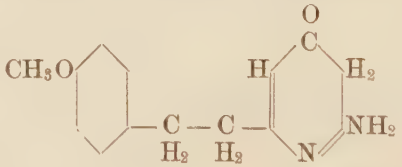
bei deren Bildung das Ammoniak einfach als Alkali spaltend auf das Ausgangsmaterial gewirkt hatte, außerdem noch ein basischer und ein saurer stickstoffhaltiger Körper.

Dem sauren Körper kann nach den Analysen wohl die Konstitutionsformel:

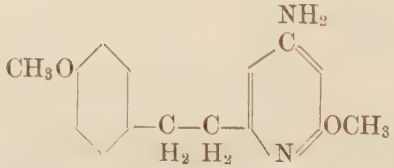


zugeschrieben werden; er hat sein Analogon in der Säure beim Yangoninversuch (Formel II).

Die Analysen des basischen Produktes lassen unentschieden, um welche der beiden Verbindungen



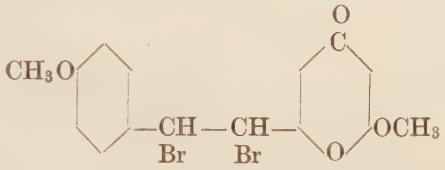
und:



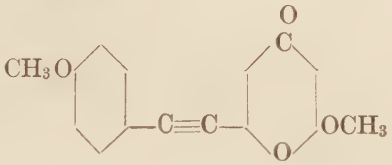
es sich handelt.

Da die Versuche außerordentlich zeitraubend waren, und da die zu erwartenden Resultate einen zu großen Aufwand an Zeit und Material nicht berechtigt erscheinen ließen, habe ich von endgültiger Aufklärung dieser Verhältnisse abgesehen.

In letzter Linie schien noch von Interesse zu sein, wie sich Yangonin Brom gegenüber verhält, ob das zu erwartende Dibromadditionsprodukt:

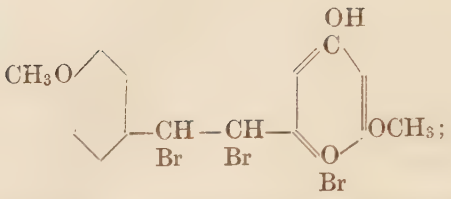


durch Bromwasserstoffabspaltung ein Acetylenderivat [„Dehydroyangonin“] geben würde:



und was für Eigenschaften dieses Acetylenderivat haben würde.

Ließ ich Brom auf Yangonin einwirken [ob in essigsaurer oder in Chloroformlösung war gleich, da dieselben Reaktionsprodukte resultierten], so verlief die Reaktion nicht so einfach, wie ich erwartet hatte. Das schnelle Verschwinden der Bromfarbe, sobald ein Tropfen Brom in die Lösung fiel, ließ auf anfängliche Addition schließen. Die Bromwasserstoffdämpfe, die sich sehr bald entwickelten, ließen daneben Substitution vermuten. In der Haupsache wurde ein Tribromid von der Zusammensetzung $C_{15}H_{15}O_4Br_3$ gebildet, das beim Stehen und Umkristallieren Bromwasserstoff abspaltete. Es kann aufgefaßt werden als bromwasserstoffsaures Oxoniumsalz des erwarteten Dibromids:

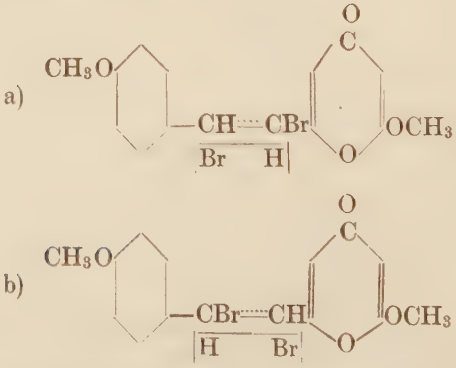


eine Konstitutionsformel, die mit seiner Unbeständigkeit im besten Einklang steht. Man kann es sich dadurch entstanden denken, daß ein Teil des Yangonins 2 Bromatome an die Äthylenbindung addiert hat und daß außerdem der, durch anderweitige Substitution entstandene, Bromwasserstoff sich an das Pyronsauerstoffatom dieses Dibromadditionsproduktes angelagert hat.

Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol hatte sich das Tribromid in ein Monobromid $C_{15}H_{13}O_4Br$ verwandelt, und zwar wurden zwei isomere Formen davon gefunden. Die eine zeigte den Smp. 175—176°, die andere den Smp. 186—188°.

Es mußten also 2 Moleküle Bromwasserstoff abgespalten sein. Selbstverständlich erscheint, daß das am Pyronsauerstoff haftende Bromwasserstoffmolekül zuerst abgespalten wurde.

Die Bromwasserstoffabspaltung an der Äthylenbindung kann in zwei Richtungen verlaufen:



sodaß theoretisch zwei Strukturisomere entstehen können.

Von diesen zwei Strukturisomeren sind weiter theoretisch je zwei Stereoisomere möglich, wie es im allgemeinen bei Äthylenverbindungen der Fall ist, deren Kohlenstoffatome durch verschiedene einwertige Radikale abgesättigt sind.

Wir hätten also vier verschiedene Isomere zu erwarten, deren Bau durch folgende Formeln dargestellt werden kann:

a_1) $C_7H_7O-C-Br$ a_2) $C_7H_7O-C-Br$
$\quad\quad\quad

nicht in derselben Weise reagieren können. Wären die 2 Monobromide (Smp. 175—176° und 186—188°) Körper von der Form a_1 oder b_1, so hätten sie unter den angewandten Versuchsbedingungen Bromwasserstoff abspalten müssen. Da sie aber nicht in der Weise verändert wurden, darf man mit Bestimmtheit annehmen, daß man sie nach a_2 und b_2 formulieren kann. Welches der Monobromide nun die Formel a_2, welches die Formel b_2 hat, muß dahingestellt bleiben.

Aus diesen Erörterungen geht weiter hervor, daß das Monobromid vom Smp. 244—46° nur ein Substitutionsprodukt sein kann, in dem Brom eines der Wasserstoffatome der beiden Kerne verdrängt hat, ein Reaktionsprodukt, dessen Bildung aus dem Auftreten von Yangonin-dibromid-bromhydrat bei der Bromierung des Yangonins schon an anderer Stelle abgeleitet wurde.

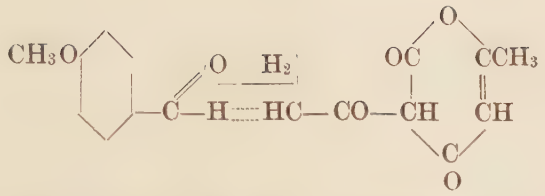
Daß aus dem Reaktionsgemisch Yangonin wieder gewonnen wurde, läßt sich so erklären: das ganze bei der Bromierung des Yangonins gewonnene Reaktionsgemisch war mit Pyridin behandelt worden. Da bei der Bromierung auf ein Mol. Yangonin nur 2 Atome Brom angewandt worden waren, im wesentlichen aber Tribromid entstanden war, so mußte ein Teil des Yangonins unverändert bleiben. Dieser Teil wurde beim Kochen mit Pyridin nicht angegriffen, mußte also unverändert aus dem Versuch hervorgehen.

Schließlich sei noch ein Versuch zur Synthese eines Yangonin-artigen Körpers erwähnt, die ich auf folgendem Wege zu erreichen suchte:

Es galt ein Benzolderivat mit einem Pyronderivat so zu kondensieren, daß ein α-Kohlenstoffatom des Pyronkernes durch eine Äthylengruppe mit dem Benzolkern verkettet wurde.

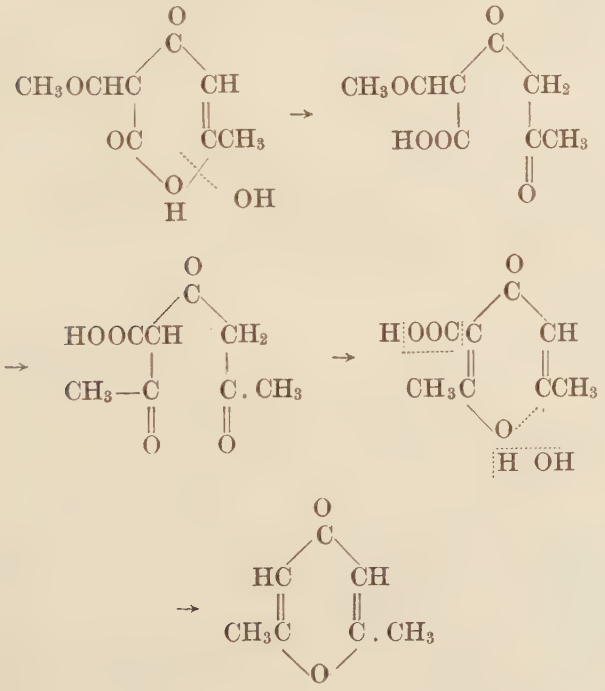
Die Kondensation von Anisaldehyd mit Dehydracetsäure schien eine solche Synthese zu ermöglichen.

Die Kondensation mußte folgendermaßen verlaufen:



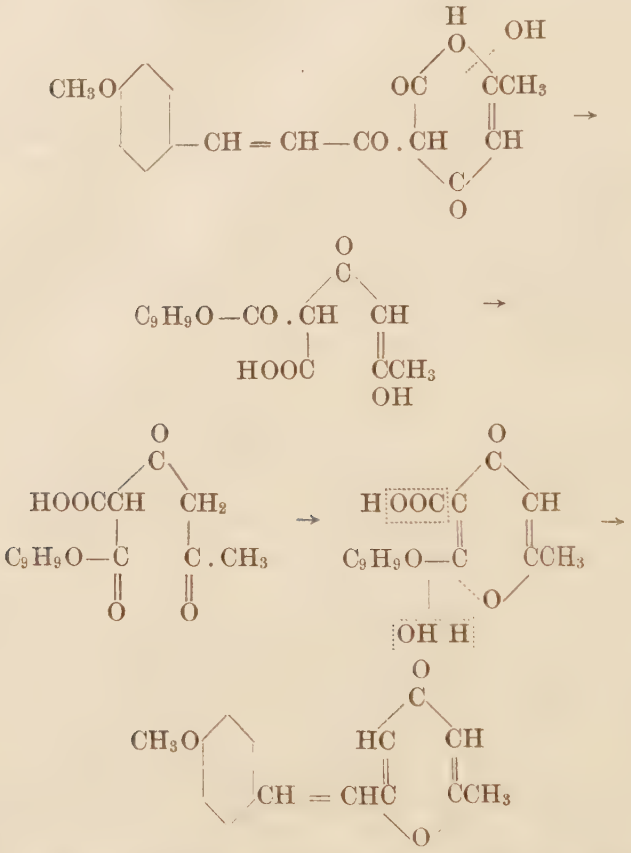
Dieser Körper ist noch sehr verschieden vom Yangonintypus, da die ungesättigte Seitenkette am β- und nicht am α-Kohlenstoffatom des Pyronkerns haftet.

Bekanntlich kann man aber Dehydracetsäure durch Erhitzen mit HJ in α_1, α_2-Dimethylpyron überführen, und zwar geht die Reaktion folgendermaßen vor sich[1]):



1) A. 257 [269].

Eine analoge Umlagerung bei dem oben beschriebenen Kondensationsprodukt mußte zu einem dem Yangonin sehr ähnlichen Körper führen:



Diese Verbindung wäre ein Yangonin, in dem an Stelle der Methoxylgruppe des Pyronkerns eine Methylgruppe getreten ist.

Meine Befürchtung, daß eine so komplizierte Verbindung sich nicht so glatt umlagern lassen würde, wurde leider durch den Versuch bestätigt.

Es schien mir nicht ratsam, diese komplizierte Verbindung unter denselben Versuchsbedingungen umzulagern, wie sie bei der Umlagerung der Dehydracetsäure zu Dimethylpyron in Anwendung kommen. Einmal war die reduzierende und verseifende Wirkung des Jodwasserstoffs zu vermeiden; er wurde deshalb durch verdünnte Salzsäure ersetzt. Andrerseits konnte die hohe bei der Umlagerung der Dehydracetsäure angewandte Temperatur [180°] Verharzung begünstigen.

Ich erhitzte deshalb ein Mal nur bis zu 150°, ein andres Mal bis zu 125°. Aber auch bei diesen milden Versuchsbedingungen konnte ich das gesuchte Analogon des Yangonins nicht isolieren, sondern bekam nur dunkel gefärbte undefinierbare Zersetzungsprodukte.

B. Praktischer Teil.

I. Kapitel.

Herstellung von Yangonin und Methysticin aus Rückständen der Kawaharzbereitung[1]).

200 g „Rückstände“ wurden mit 400 ccm reinem Aceton $5^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Die abfiltrierte Lösung wurde der Kristallisation überlassen. Nach 20stdg. Stehen hatten sich 16,2 g große, keilförmig zugespitzte, braune Yangoninkristalle ausgeschieden vom Smp. 150—151°.

Der Rückstand des ersten Filtrats wurde nochmals mit 200 ccm Aceton ausgekocht, diese Lösung mit dem Filtrat der Yangoninkristalle vereinigt, das Ganze durch Abdestillieren des Acetons auf ca. 200 ccm eingeengt und dann sich selbst überlassen. Nach 24 Stunden waren 50,5 g sandfarbene Nadeln von fast reinem Methysticin auskristallisiert, die durch Auslesen von beigemengten Yangoninkristallen befreit und durch Umkristallisieren aus Aceton gereinigt wurden.

Die Mutterlaugen des Methysticins lieferten, auf die Hälfte ihres Volumens eingeengt, noch 10,9 g fast yangoninfreies Methysticin.

Was dann noch aus den Mutterlaugen auskristallisierte,

1) Riedels Berichte 1908 IX.

war ein durch Kristallisation nicht trennbares Gemisch von Yangonin und Methysticin.

Das Yangonin wurde durch Kochen mit Tierkohle und Umkristallisieren aus Essigäther gereinigt. Das zur Arbeit verwandte Präparat bestand aus grünlichgelben Prismen vom Smp. 152—153°.

Ganz rein vom Smp. 154° konnte Yangonin durch Umkristallisieren aus Eisessig gewonnen werden.

Methysticin konnte aus dem Rohprodukt durch einmaliges Umkristallisieren aus Eisessig fast vollkommen rein in feinen weißen Nadeln vom Smp. 133° erhalten werden.

Umkristallisieren aus Eisessig ist aber nur dann zu empfehlen, wenn es auf unbedingte Reinheit ankommt, da die große Löslichkeit der beiden Körper in Eisessig unangenehme Verluste bedingt.

II. Kapitel.

Yangonin.

1. Aufspaltung des Yangonins zur Yangonasäure.

Dieses Kontrollpräparat wurde nach der Vorschrift von Winzheimer angefertigt[1]).

10 g Yangonin wurden fein gepulvert, in 50 ccm 90-prozentigem Spiritus aufgeschlemmt und mit 50 ccm wäßriger Kalilauge von 40° Bé. [d. i. 522 g KOH in 1 l H_2O] versetzt. Unter häufigem Schütteln wurde das Reaktionsgemisch langsam auf dem Wasserbad erwärmt, so daß es nach 15 Minuten die Temperatur von 65° erreicht hatte. Das bei langsamer Abkühlung sich abscheidende Kaliumsalz wurde in

1) Riedels Berichte 08 XXIV.

Wasser gelöst, die Lösung angesäuert und die ausgefällte Säure vorsichtig aus Methylalkohol umkristallisiert. Schmelzpunkte (roh 115°, rein 126—127°) und andere Reaktionen der in hellgelben Nädelchen kristallisierenden Säure stimmten mit Winzheimers Angaben überein.

2. Weiterer Abbau des Yangonins durch Aufspaltung mit Kalilauge.

20 g feingepulvertes Yangonin wurden in 100 ccm 90-prozentigem Spiritus aufgeschlemmt und nach Zugabe von 100 ccm wäßriger Kalilauge von 40° Bé. (s. o.) auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln so lange erwärmt, bis von dem Kristallpulver nichts mehr in Lösung ging und Verharzung einzutreten schien. Da das Yangonin weitergehend zersetzt werden sollte, wurde weder auf Zeitdauer noch auf Temperatur bei der Reaktion Rücksicht genommen, wie es zur Gewinnung der Yangonasäure notwendig ist.

α) Isolierung eines Öles $C_8H_8O_2$.

Als die Reaktion beendet schien, wurde die Lösung mit Wasserdampf behandelt. Nachdem der Alkohol abgeblasen war, ging ein kaum getrübtes, gelblich gefärbtes, stark nach Anisaldehyd riechendes, wäßriges Destillat über. Durch Zusatz von festem Kochsalz verdichtete sich die Trübung. Das Destillat wurde sorgfältig ausgeäthert, der Ätherauszug über geglühter Pottasche getrocknet, und der Äther abdestilliert. Im Kolben blieben $1^1/_2$ ccm eines gelblichen, stark nach Anisaldehyd riechenden Öles zurück, das sowohl ein Semicarbazon wie ein Phenylsemicarbazon zu bilden fähig war. Da zu wenig Substanz vorhanden war, um einen zuverlässigen Siedepunkt zu bestimmen, und da auch weitere Versuche, trotz der

Behandlung der alkalischen Yangoninlösung mit überhitztem Wasserdampf, keine wesentlich besseren Ausbeuten lieferten, wurde von einer Siedepunktsbestimmung Abstand genommen. Die Bruttoformel des Produktes wurde durch Analysen seines Semicarbazones und seines Phenylsemicarbazones festgestellt.

Diese stickstoffhaltigen Derivate des erhaltenen Öles wurden folgendermaßen hergestellt: Seine alkoholische Lösung wurde mit der konzentrierten wäßrigen Lösung einer ausreichenden Menge Phenylsemicarbazidchlorhydrat [bezw. Semicarbazidchlorhydrat] und Na-Acetat versetzt. In beiden Fällen setzte sich das Reaktionsprodukt sofort als dicker Brei ab: es wurde abgesaugt und aus absolutem Alkohol umkristallisiert.

Das Phenylsemicarbazon bildete danach zart gelbe Nadeln vom Smp. 175–177°.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

I. 0,1303 g Substanz gaben 0,0700 g H_2O u. 0,3191 g CO_2
II. 0,2062 g „ „ 0,1137 g H_2O u. 0,5048 g CO_2
III. 0,1340 g „ „ 19,1 ccm N bei t = 21° p = 749,7 mm.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{15}H_{15}O_2N_3$	I	II	III
C 66,87 %	66,79 %	66,78 %	—
H 5,62 %	6,01 %	6,17 %	—
N 15,62 %	—	—	16 %

Das Semicarbazon kristallisierte aus absolutem Alkohol in weißen, feinen Nadeln und schmolz bei 209°.

Die Analysen ergaben die Werte:

I. 0,1273 g Substanz gaben 0,0766 g H_2O u. 0,2612 g CO_2
II. 0,1896 g „ „ 0,1093 g H_2O u. 0,3907 g CO_2
III. 0,1997 g „ „ 38,42 ccm N bei t = 18,1° p = 748,8 mm.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_9H_{11}N_3O_2$	I	II	III
C 55,92 %	55,96 %	56,20 %	—
H 5,74 %	6,73 %	6,45 %	—
N 21,76 %	—	—	21,85 %

Aus diesen Analysen ergab sich die Bruttoformel des Öles als $C_8H_8O_2$, die ebenso wie der Geruch darauf hinwies, daß Anisaldehyd vorlag.

Identifizierung des Produktes $C_8H_8O_2$ mit Anisaldehyd.

½ g Anisaldehyd wurde in der oben angegebenen Weise durch Zusatz der äquivalenten Menge Phenylsemicarbazidchlorhydrat bezw. Semicarbazidchlorhydrat und Na-Acetat in sein Phenylsemicarbazon bezw. Semicarbazon übergeführt. Die Schmelzpunkte der aus absolutem Alkohol umkristallisierten Substanzen wurden mit den Schmelzpunkten der entsprechenden Derivate des Öles ($C_8H_8O_2$) verglichen und übereinstimmend gefunden. Die Schmelzpunkte der entsprechenden Gemische zeigten keine Depression. Damit war bewiesen, daß das aus Yangonin erhaltene Öl Anisaldehyd war.

β) Isolierung einer Säure $C_{10}H_{10}O_3$.

Der alkalische wäßrige Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde von braunen, harzigen Produkten abfiltriert und erkalten gelassen.

[Das braune Verharzungsprodukt wurde für sich im Vakuum destilliert. Zwischen 150—260° ging ein Öl über, das in Alkali leicht löslich war und stark nach Phenol roch. Es war zu wenig und zu unrein, als daß ich es hätte weiter verarbeiten können.]

Das erkaltete Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wodurch eine Säure ausgefällt wurde. Der gelbe

voluminöse Niederschlag wurde mit Wasser ausgekocht, bis nur noch braune, harzige Rückstände blieben. Die aus dem Wasser in ganz feinen gelben Nädelchen auskristallisierende Säure wurde noch zwei Mal aus verdünntem Aethylalkohol umkristallisiert, aus dem sie in Form fester, gelblicher, stark irisierender Nadeln herauskam, die einen eigentümlichen Schmelzpunkt hatten. Bei 172° schmolz die Substanz zu einem kristallinischen Schmelzfluß zusammen, der bei 186° in eine klare Flüssigkeit überging.

[Bei einem Versuch, die Ausbeute an Anisaldehyd durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf zu vergrößern — der Zweck wurde leider nicht erreicht — kristallisierte aus der erkalteten, alkalischen Lösung das Kaliumsalz der Säure aus, aus dem sie in sehr reiner Form erhalten wurde.]

Die Analysen der reinen Säure ergaben folgende Werte:

I. 0,1945 g Substanz gaben 0,1015 g H_2O u. 0,4797 g CO_2
II. 0,1910 g „ „ 0,1044 g H_2O u. 0,4712 g CO_2

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{10}H_{10}O_3$	I	II
C = 67,38 %	67,01 %	67,28 %
H = 5,66 %	5,83 %	6,11 %

Da Analysenresultate und Schmelzpunkt auf die p-Methoxyzimmtsäure hinwiesen, wurde diese zur Identifizierung synthetisiert.

Synthese der p-Methoxyzimmtsäure.

Diese Säure erhielt ich nach der Vorschrift von Perkin [1]) durch Erhitzen von 20 g Anisaldehyd mit 30 g Essigsäureanhydrid und 10 g wasserfreiem, pulverisiertem Na-Acetat während 8 Stunden auf 180°. Das Reaktionsgemisch wurde

1) J. 1877 [792] u. Eigel B. 20 [2530].

mit Natriumkarbonat alkalisch gemacht und mit Wasserdampf behandelt, um den überschüssigen Anisaldehyd zu entfernen. Der klar filtrierte, alkalische Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, und der voluminöse Niederschlag aus verdünntem Aethylalkohol umkristallisiert. Die spröden, gelblichen Nadeln schmolzen genau wie das Abbauprodukt aus Yangonin bei 172° zu einer trüben Flüssigkeit, die sich bei 186° klärte. Da der Mischschmelzpunkt der beiden Säuren keine Depression zeigte, konnte ich mit Gewißheit das Abbauprodukt als p-Methoxyzimmtsäure bezeichnen.

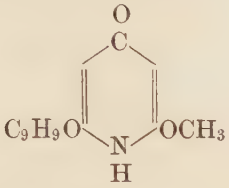
3. Umsetzung von Yangonin mit Ammoniak.

Ein Versuch, Yangonin mit konzentriertem Ammoniak im Bombenrohr in der Wasserbadkanone umzusetzen, verlief unvollkommen. Ebenso unbefriedigende Resultate lieferte eine Umsetzung im Bombenrohr bei 120°. Wurde die Temperatur auf 140—150° erhöht, so wurde alles Yangonin umgesetzt. Bei den oft wiederholten Versuchen wurde unter folgenden Versuchsbedingungen gearbeitet:

3 g Yangonin wurden mit 15 ccm konzentrierter wäßriger Ammoniaklösung im Bombenrohr 6 Stunden auf 140—150° erhitzt. Nach dem Erkalten konnte die Bombe ohne Gefahr durch Abbrechen der Spitze geöffnet werden, da sich bei den ersten Versuchen gezeigt hatte, daß kein Überdruck in ihr war.

Es waren in der Hauptsache zwei Reaktionsprodukte entstanden: eine alkali-unlösliche amorphe gelbe Masse, die durch braune Verharzungsprodukte stark verschmiert war, und eine alkali-lösliche Säure, die beim Ansäuern der klaren, gelben, ammoniakalischen Lösung ausfiel.

α) Verarbeitung des basischen Produktes:



Die feste, gelbe, amorphe Masse wurde sorgfältig mit dem Spatel von dem Harz getrennt, und nach dem Pulvern durch Ausziehen mit Aceton weiter von Schmieren gereinigt. Das Rohprodukt zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt. Oberhalb 250° begann es zu verkohlen. Durch sehr sorgfältige, sehr häufige, fraktionierte Kristallisation wurden lange rotbraune Nädelchen erhalten, die anscheinend einheitlich waren, da sie, unter dem Mikroskop verglichen, alle denselben Bau zeigten. Sie schmolzen unscharf bei 257°. Vor der Analyse wurden sie gepulvert und im Trockenschrank bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 0,1028 g Substanz gaben 0,0615 g H_2O u. 0,2611 g CO_2
II. 0,1038 g „ „ 0,0466 g H_2O u. 0,2662 g CO_2
III. 0,1188 g „ „ 6,3 ccm N bei 15,7° u. 749 mm
IV. 0,1185 g „ „ 6,6 ccm N bei 16° u. 750,2 mm

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_{15}H_{15}O_3N$	I	II	III	IV
C = 70,00 %	69,28 %	69,94 %	—	—
H = 5,88 %	6,69 %	5,02[1]) %	—	—
N = 5,45 %	—	—	6,09 %	6,40 %

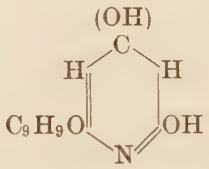
Aus den Analysenzahlen ergibt sich, daß es sich entweder um eine schwierig zu verbrennende Substanz handelt,

1) Der Wasserwert war durch eine Unregelmäßigkeit bei der Verbrennung zu niedrig ausgefallen.

oder daß der Körper trotz der angewandten Sorgfalt noch nicht absolut rein war.

Die bei der fraktionierten Kristallisation zurückgebliebenen amorphen Rückstände waren so unrein, daß von einer weiteren Bearbeitung Abstand genommen wurde.

β) Verarbeitung der ammoniakalischen Lösung auf



Die im Bombenrohr vollkommen klare, gelbe, ammoniakalische Lösung trübte sich an der Luft zusehends, scheinbar durch leicht oxydierbare harzige Verunreinigungen. Da beim Ansäuern ein in Ammoniak leicht löslicher Niederschlag fiel, der alle Verunreinigungen aufnahm, wurde die ammoniakalische Lösung erst zur Trockne gedampft; um alle harzigen Produkte zu entfernen, wurde nun mit wenig ammoniakhaltigem Wasser aufgenommen, und von den grünlichen Harzrückständen abfiltriert. Beim Ansäuern der Lösung mit verdünnter Salzsäure fiel ein voluminöser, gelber Niederschlag, der aus Eisessig in großen, gutausgebildeten, gelbbraunen Rhomben auskristallisierte, die Kristalleisessig enthielten.

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung lag über 330°. Da sich die Substanz schon bei ca. 280° zu schwärzen begann, konnte ich ihren Schmelzpunkt nicht genau feststellen.

Zur Analyse wurde die Säure fünf Mal aus Eisessig umkristallisiert und nach dem Pulvern im Trockenschrank bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Substanz war äußerst schwer verbrennbar. Denn bei den verschiedentlich ausgeführten Analysen wurden wohl übereinstimmende

Wasserwerte und Stickstoffwerte gefunden, doch konnten erst nach vielen Versuchen gute Kohlenstoffwerte erhalten werden.

I. 0,1889 g Subst. gaben 10,9 ccm N bei 16,1° u. 755,1 mm
II. 0,2082 g „ „ 11,7 ccm N bei 17,8° u. 739,9 mm
III. 0,2244 g „ „ 12,5 ccm N bei 17,8° u. 748,7 mm
IV. 0,0916 g „ „ 0,0498 g H_2O u. 0,2320 g CO_2
V. 0,2030 g „ „ 0,0969 g H_2O u. 0,5135 g CO_2
VI. 0,1453 g „ „ 0,0676 g H_2O u. 0,3706 g CO_2

Berechnet für:	Gefunden:					
$C_{14}H_{13}O_3N$	I	II	III	IV	V	VI
C = 69,10%	—	—	—	69,04%	68,99%	69,57%
H = 5,39%	—	—	—	6,08%	5,34%	5,21%
N = 5,76%	6,68%	6,33%	6,37%	—	—	—

Bei einem Versuch, Yangonin mit der berechneten Menge Anilin im Bombenrohr bei 150° [und bei 180°] umzusetzen, wurde nur unverändertes Yangonin zurückgewonnen.

4. Darstellung von Oxoniumsalzen aus Yangonin.

Da sich im Laufe der Versuche herausstellte, daß die Oxoniumdoppelsalze aus Yangonin sich bei dem Umkristallisieren zersetzen, mußte, um analysenreine Substanzen zu erhalten, mit möglichst reinem Material gearbeitet werden. Außerdem mußten vollkommen trockne Reagentien angewendet werden, da sich die erhaltenen Produkte bei Berührung mit Wasser sofort in Yangonin, Säure und Metallchlorid spalteten.

α) Yangoninhydrochlorid-Eisenchlorid.

0,2 g reines Yangonin wurden in 8 ccm Eisessig gelöst, mit trocknem Salzsäuregas gesättigt, wodurch die hellgelbe Lösung eine goldbraune Tönung annahm, und mit einer konzentrierten, reinen Lösung von ca. 3 g Eisenchlorid in Eis-

essig versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde kräftig geschüttelt und dann sich selbst überlassen. Nach kurzer Zeit kamen große, gelbe Flocken heraus, die sich beim Stehen langsam in stahlblaue, feste Kristalle umwandelten, die durch Auswaschen mit Eisessig, dem einige Tropfen einer konzentrierten Eisessig-Salzsäurelösung zugesetzt waren, rein von jenen gelben Flocken erhalten werden konnten.

Die Substanz verfärbte sich bei 140° und schmolz scharf bei 151° unter Zersetzung.

Bestimmung des Eisengehaltes:

0,2 g der erhaltenen Kristalle wurden in einer Platinschale abgewogen, vorsichtig geschmolzen und verascht. Nach Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure wurde vorsichtig bis zum Verschwinden der Schwefelsäuredämpfe erwärmt und dann stark geglüht. Um auf Gewichtskonstanz zu prüfen wurde der Rückstand nach der ersten Wägung noch einmal unter Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat geglüht.

I. 0,2163 g Substanz gaben 0,0237 g Fe_2O_3.

Chlorbestimmung:

Die Chlorbestimmung wurde sehr erleichtert durch die Unbeständigkeit des Eisensalzes gegen Wasser.

Das abgewogene Eisensalz wurde im Becherglas kurze Zeit mit 50 ccm Wasser auf dem Dampfbad erwärmt, bis die rein gelbe Farbe des Rückstandes die vollständige Zersetzung nachwies. Dann wurde durch ein quantitatives Filter abfiltriert, sorgfältig ausgewaschen, das Filtrat mit verdünnter Salpetersäure versetzt und dann die Chlorbestimmung in der üblichen Weise zu Ende geführt.

II. 0,1667 g Substanz gaben 0,1322 g AgCl.

Die Substanz wurde vor den Analysen im evacuierten Exsiccator getrocknet.

III. 0,2303 g Substanz gaben 0,0858 g H_2O u. 0,4284 g CO_2
IV. 0,2151 g „ „ 0,0790 g H_2O u. 0,3981 g CO_2

Berechnet für:	Gefunden:			
$2C_{15}H_{14}O_4 + HCl + FeCl_3$	I	II	III	IV
C = 50,35 %	—	—	50,73 %	50,52 %
H = 4,09 %	—	—	4,17 %	4,13 %
Cl = 19,84 %	—	19,62 %	—	—
Fe = 7,82 %	7,66 %	—	—	—

β) Yangoninhydrochlorid-Goldchlorid.

0,2 g reines Yangonin wurden in 8 ccm Eisessig gelöst, mit trocknem Salzsäuregas gesättigt, und mit der berechneten Menge (0,35 g) Goldchlorid in Eisessiglösung versetzt. In der Kälte [im Freien bei + 2—3°] kristallisierten im Laufe von 6 Stunden prachtvolle, goldrote Nadeln aus, die bei 154° unter heftiger Zersetzung schmolzen.

Die Substanz wurde im evacuierten Exsiccator zur Analyse getrocknet.

Die Goldbestimmung wurde durch Glühen der Substanz in einer Platinschale ausgeführt.

I. 0,2012 g Substanz gaben 0,0452 g Au
II. 0,1065 g „ „ 0,0242 g Au
III. 0,2108 g „ „ 0,0643 g H_2O u. 0,2108 g CO_2

Berechnet für:	Gefunden:		
$2C_{15}H_{14}O_4 + HCl + AuCl_3$	I	II	III
C = 42,04 %	—	—	41,83 %
H = 3,41 %	—	—	3,41 %
Au = 23,03 %	22,46 %	22,77 %	—

γ) Yangoninhydrochlorid-Platinchlorid.

0,2 g reines Yangonin wurden in 8 ccm Eisessig gelöst, mit trocknem Salzsäuregas gesättigt und mit der berechneten

Menge (0,4 g) Platinchlorid in Eisessiglösung versetzt. Das Doppelsalz fiel sofort in äußerst feinen, orangefarbenen Kriställchen aus, die sich bei 140° verfärbten und scharf bei 168—169° schmolzen.

Die Bestimmung des Platingehaltes wurde genau wie die Bestimmung des Goldgehaltes durch Glühen in der Platinschale ausgeführt.

I. 0,1761 g Substanz gaben 0,0352 g Pt.

Verbrennung:

II. 0,2094 g Substanz gaben 0,0645 g H_2O u. 0,2949 g CO_2.

Die Chlorbestimmung wurde nach der von Wallach[1]) für organische Doppelsalze angegebenen Methode ausgeführt.

Zu dem, in einer Platinschale abgewogenen, Doppelsalz wurde eine Lösung von $^1/_2$ g Natrium in 20 ccm absolutem (über CaO destilliertem) Alkohol hinzugefügt. Der Alkohol wurde auf dem Wasserbad, bis sich eine Kristallhaut gebildet hatte, abgedampft und dann entzündet. Der kohlige Rückstand wurde zum gelinden Glühen erhitzt, mit heißem Wasser ausgezogen, auf ein quantitatives Filter filtriert, sorgfältig ausgewaschen und in der Platinschale geglüht. In dem Filtrat wurde in der bekannten Weise der Chlorgehalt bestimmt.

III. 0,3188 g Substanz gaben 0,0686 g Pt u. 0,2748 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:		
$2\,C_{15}H_{14}O_4 + 2\,HCl + PtCl_4 + CH_3COOH$	I	II	III
C = 38,94 %	—	38,41 %	—
H = 3,47 %	—	3,45 %	—
Cl = 21,09 %	—	—	21,33 %
Pt = 19,78 %	20,02 %	—	[21,52 %] [2])

1) B. 14^{753}.

2) Der Platinwert ist infolge anorganischer Verunreinigungen unzuverlässig.

5. Bromierung des Yangonins.

α) In Eisessiglösung.

Zu einer Lösung von 2,5 g ($^1/_{100}$ Mol.) Yangonin in 80 ccm Eisessig wurden allmählich unter dauerndem Umschütteln 3,2 g ($^2/_{100}$ Mol.) Brom zutropfen gelassen. Die Bromfarbe verschwand anfangs sofort, nachher langsamer. Nach Aufnahme der berechneten Menge Brom hatte sich die gelbe Farbe der Lösung vertieft; nach 2 Stunden begann sich ein feiner grüngelber Niederschlag abzusetzen, der nach 12 Stunden abfiltriert wurde. Er schmolz scharf bei 164—165° unter Bräunung und heftiger Zersetzung.

Beim Umkristallisieren aus absolutem Alkohol kamen prachtvolle, goldgelb glänzende Blätter heraus, deren Schmelzpunkt bedeutend höher lag, als der des Rohmaterials. Sie schmolzen bei 186—188° ruhig zu einer orangefarbenen Flüssigkeit, die, wieder erstarrt, denselben Schmelzpunkt beibehielt.

Diese beständige bromhaltige Verbindung wurde analysiert und gab ziemlich gut auf ein Monobromyangonin stimmende Werte:

I. 0,2101 g Substanz gaben 0,0744 g H_2O u. 0,4042 g CO_2
II. 0,1802 g „ „ 0,1029 g AgBr.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{15}H_{13}O_4Br$	I	II
C = 53,41 %	52,47 %	—
H = 3,89 %	3,96 %	—
Br = 23,71 %	—	24,3 %

β) In Chloroformlösung.

In der Hoffnung in neutraler Lösung das Yangonindibromid oder wenigstens ein beständigeres Reaktionsprodukt zu erzielen, bromierte ich Yangonin in Chloroformlösung.

5 g Yangonin in 50 ccm Chloroform gelöst [das Chloro-

form war vorher über $CaCl_2$ getrocknet] wurden allmählich unter Schütteln mit 6,4 g Brom versetzt. Das Brom wurde sofort absorbiert, doch trat nach kurzer Zeit Bromwasserstoffentwicklung ein. Die berechnete Menge Brom wurde quantitativ aufgenommen, die Farbe der gelben Lösung war dunkler, grünlicher geworden. Über Nacht schied sich ein feiner grüngelber Niederschlag ab, der sich durch seinen Schmelzpunkt (164—165°) als dasselbe Produkt erwies, das bei der Bromierung in Eisessiglösung zuerst erhalten worden war.

Zur Analyse wurde diese unbeständige Verbindung mit trocknem Chloroform und trocknem Äther gewaschen, scharf abgesaugt und eine Stunde im evacuierten Exsiccator stehen gelassen.

I. 0,2201 g Substanz gaben 0,0544 g H_2O u. 0,2902 g CO_2
II. 0,2200 g „ „ 0,2571 g AgBr.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{15}H_{15}Br_3O_4$	I	II
C = 36,08 %	35,96 %	—
H = 3,03 %	2,76 %	—
Br = 48,08 %	—	49,73 %

Es lag also ein Bromhydrat des Yangonindibromids vor, das beim Umkristallisieren 2 HBr abspaltete. Eine langsame Zersetzung trat schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, wenn die Substanz aufbewahrt wurde. Beim Öffnen des Exsiccators nach zwei Tagen machte sich ein eigentümlicher Geruch bemerkbar und Bromwasserstoffdämpfe entwichen, die sich zu weißen Nebeln verdichteten, als eine Flasche mit Ammoniak daneben gestellt wurde. Äußerlich war der Körper nicht verändert, doch war der Schmelzpunkt fast um 20° gestiegen. Die Verbindung schmolz bei 180—181° unscharf unter Zersetzung.

Diese unreine Substanz wurde der Analyse unterzogen. Der Bromgehalt war nur wenig niedriger als bei dem Tri-

bromid, was wohl dadurch zu erklären ist, daß der abgespaltene Bromwasserstoff noch teilweise mechanisch festgehalten wurde.

0,1776 g Substanz gaben 0,2054 g AgBr.

Berechnet für $C_{15}H_{15}Br_3O_4$:	Gefunden:
Br = 48,26 %	49,22 %

Der Rest des Tribromids wurde aus absolutem Alkohol mehrere Male umkristallisiert. Es wurden 2 Verbindungen isoliert:

Das schon bekannte Monobromyangonin vom Smp. 186—188°, das bei der Analyse folgende Werte gab:

Ia. 0,2000 g Substanz gaben 0,0699 g H_2O u. 0,3881 g CO_2

und ein anderes, äußerlich ihm vollkommen gleiches Monobromyangonin vom Smp. 175—176°. Der Schmelzpunkt war scharf, der Schmelzfluß ruhig, und die erstarrte Masse zeigte wieder den Schmelzpunkt 175—176°.

IIb. 0,1276 g Substanz gaben 0,0726 g AgBr.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{15}H_{13}BrO_4$	Ia	IIb
C = 53,41 %	52,86 %	—
H = 3,89 %	3,91 %	—
Br = 23,71 %	—	24,21 %

Die Chloroform-Mutterlauge des Tribromids wurde von dem Lösungsmittel durch Abdunsten befreit. Der trockne gelbgrünliche Rückstand entwickelte beim Stehen Bromwasserstoff, und zwar in so großen Mengen, daß nach 12 Stunden die anfänglich feste Masse stark porös geworden war. Ihr Schmelzpunkt lag zwischen 140° und 180°, wobei sich die Substanz teilweise zersetzte. Ich habe sie vorläufig nicht weiter untersucht.

6. Darstellung des Acytelenderivates Dehydroyangonin $C_{15}H_{12}O_4$.

Nach dem oben angegebenen Verfahren wurden 10 g Yangonin mit 12,8 g Brom in Chloroformlösung bromiert, das Lösungsmittel durch Abdunstenlassen entfernt, und der trockne Rückstand (17 g) mit der dreifachen Menge Pyridin 3 Stunden am Steigrohr gekocht. Die feste Substanz ging nur langsam in Lösung; zu gleicher Zeit färbte sich die anfangs hellgelbe Lösung immer dunkler, bis sie am Ende der Reaktion schwarzbraun geworden war.

Über Nacht schieden sich große braune Kristalle von Pyridinbromhydrat aus und ein gelber Kristallbrei, der durch Auswaschen mit Pyridin gereinigt und durch Waschen mit Wasser vom Pyridinbromhydrat befreit wurde. Beim Umkristallisieren aus sehr verdünntem Aethylalkohol wurden feine und gröbere gelbe Nadeln erhalten, die durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden konnten.

Die feineren gelben Nadeln schmolzen bei 244—246° zu einer klaren Flüssigkeit und gaben bei einer Brombestimmung folgende Werte:

0,1506 g Substanz gaben 0,0844 g AgBr.

Berechnet für $C_{15}H_{13}BrO_4$:	Gefunden:
Br = 23,71 %	23,85 %

Also war hier ein neues Monobromyangonin gefunden worden.

Die gröberen Nadeln, die auch in feinen gelben Blättchen kristallisierten, hatten den Smp. 276—278°. Eine Brombestimmung ergab, daß in der Substanz kein Brom mehr vorhanden war. Die Analysenzahlen ließen erkennen, daß in dieser Verbindung vermutlich das gesuchte Acetylenderivat, allerdings in der geringen Ausbeute von noch nicht ½ g (aus 10 g Yangonin!), vorlag.

I. 0,1513 g Substanz gaben 0,0647 g H_2O u. 0,3855 g CO_2
II. 0,1913 g „ „ 0,0680 g H_2O u. 0,4884 g CO_2

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{15}H_{12}O_4$	I	II
C = 70,29 %	69,50 %	69,63 %
H = 4,72 %	4,78 %	3,98 %

Das Pyridin-Filtrat dieser beiden zuerst erhaltenen Reaktionsprodukte wurde im Vakuum auf dem Wasserbad vom Pyridin befreit, sodaß nur noch eine braune, schmierige Masse zurückblieb, die mit Alkohol aus dem Kolben in eine Schale gespült wurde. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieb eine braune Masse zurück, die auf Ton gestrichen und so getrocknet wurde. Der hellbraune amorphe Rückstand wurde der fraktionierten Kristallisation unterworfen.

Er wurde mit sehr verdünntem Alkohol ausgekocht, sodaß die harzigen Verunreinigungen nicht mit in Lösung gingen.

Die heißen wäßrigen Lösungen, die einen eigentümlich gewürzigen Geruch hatten, schieden beim Erkalten einen flockigen aus zarten Kristallnädelchen bestehenden gelben Niederschlag aus, die aus Methylalkohol fraktioniert kristallisiert wurden. Rein wurde dabei Yangonin erhalten, stark verunreinigt das Monobromid vom Smp. 175—176° und das andere schon bekannte Monobromid vom Smp. 186—188°.

Die Ausbeute an reinem Material war außerordentlich gering.

III. Kapitel.

Dihydro-yangonin.

1. Wasserstoffanlagerung an Yangonin nach Paal.

Da mehrere Versuche, das Yangonin in alkoholischer Suspension zu hydrieren, weder nach dem Paalschen noch nach dem Skitaschen Verfahren befriedigende Resultate zeitigten, wurde ein Versuch mit Eisessig als Lösungsmittel gemacht. Da ich so ein reines, gesättigtes Dihydro-yangonin erhielt, wurde es für die ganze Arbeit nach folgendem Verfahren gewonnen:

5 g Yangonin wurden unter Erwärmen in 100 ccm Eisessig gelöst, nach dem Erkalten mit einer wäßrigen Lösung von 0,05 g kolloidalem Palladium versetzt und in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Das Palladium wurde, als es zu der Eisessiglösung gegeben wurde, scheinbar ausgeflockt, ebenso wurde durch den geringen Wasserzusatz zu der konzentrierten Lösung etwas Yangonin ausgefällt, doch wurde die Reaktion dadurch nicht beeinträchtigt. Die Wasserstoffabsorption ging zuerst lebhaft vonstatten, verlangsamte sich allmählich und schien nach 10 Stunden beendet. Die ursprünglich grünschwarze Lösung hatte jetzt einen reinschwarzen Ton bekommen. Sie wurde in Eiswasser gegossen, wodurch sich ein weißer, durch wenig ausgeflocktes Palladium verunreinigter Niederschlag abschied, der aus absolutem Alkohol in langen, breiten, rein weißen Nadeln vom Smp. 106—107° auskristallisierte.

Das hydrierte Yangonin stellte sich, wie das Yangonin, als ein schwer verbrennbarer Körper heraus. Die Verbrennungen wurden daher mit Bleichromat ausgeführt.

I. 0,2008 g Substanz gaben 0,1126 g H_2O u. 0,5072 g CO_2
II. 0,1850 g „ „ 0,1017 g H_2O u. 0,4682 g CO_2

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{15}H_{16}O_4$	I	II
C = 69,19 %	68,89 %	69,02 %
H = 6,06 %	6,27 %	6,15 %

2. Aufspaltung des Dihydroyangonins zur Dihydroyangonasäure[1]).

5 g Dihydroyangonin wurden in 25 ccm 90prozentigem Aethylalkohol suspendiert, mit 25 ccm wäßriger Kalilauge von 40° Bé. (d. i. 522 g KOH in 1 l H_2O gelöst) versetzt, auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln innerhalb 25 Minuten bis auf 65° erwärmt und so lange auf dieser Temperatur gehalten, bis alle Kristalle gelöst waren. Die anfangs wasserklare Lösung nahm bei Zusatz der Kalilauge eine gelbe Farbe an, die sich gegen Ende der Reaktion bis zu goldbraun vertieft hatte. Nach fünfstündigem Stehen begannen feine, seidenglänzende Blättchen auszukristallisieren, deren Abscheidung durch Abkühlen in Eiswasser befördert wurde. Über Nacht hatte sich eine beträchtliche Menge dieser Kristalle abgesetzt, die in Wasser außerordentlich leicht löslich waren. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung mit verdünnter Salzsäure schied sich ein gelbbraunes Öl aus, das langsam zu einem Gemisch feiner Kristallnadeln erstarrte, deren Schmelzpunkt zwischen 74° und 90° lag. Aus Benzol kristallisierte diese Säure nach Zusatz von etwas Ligroin in festen, gelben Nadeln aus, die bei 76—77° schmolzen und sich bei 85° unter Verlust von CO_2 zersetzten. Die Analyse ergab die erwarteten Werte der Dihydroyangonasäure:

0,2007 g Substanz gaben 0,1106 g H_2O u. 0,4665 g CO_2.

Berechnet für $C_{14}H_{16}O_5$:	Gefunden:
C = 63,60 %	63,39 %
H = 6,10 %	6,17 %

1) Analog der Aufspaltung des Yangonins: Riedels Ber. 1908 XXIV.

Trotz mehrfach wiederholter Versuche, bei denen möglichst genau die gleichen Bedingungen eingehalten wurden, konnte diese Säure nicht wieder erhalten werden. Dies lag wohl teils an der Leichtlöslichkeit des Kaliumsalzes, teils an der Unbeständigkeit der Säure.

3. Weiterer Abbau des Dihydroyangonins durch Aufspaltung mit alkoholischer Kalilauge.

20 g feingepulvertes Dihydroyangonin wurden in 100 ccm 90prozentigem Äthylalkohol suspendiert und mit 100 ccm wässriger Kalilauge von 40° Bé. (s. o.) auf dem Wasserbad unter Schütteln so lange erwärmt, bis das Kristallpulver restlos gelöst war.

α) Isolierung eines Öles $C_{11}H_{14}O_2$.

Die jetzt bräunlich gefärbte Lösung wurde mit Wasserdampf behandelt. Nachdem der Alkohol überdestilliert war, begann ein aromatisch riechendes Öl überzugehen, das mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig war.

Das wäßrige Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt, ausgeäthert, und der Ätherauszug über geglühter Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das Öl bei gewöhnlichem Druck destilliert. Es ging ohne Vor- oder Nachlauf bei 276—277° über, und war schwach gelb gefärbt. Dem aromatischen war ein schwach brenzlicher Geruch beigemengt, der wahrscheinlich auf leichte Zersetzung zurückzuführen war. Die Ausbeute betrug 4 g. Da die ersten Verbrennungen keine befriedigenden Resultate ergaben, wurde das Öl, da es fähig war, ein Semicarbazon zu bilden, über dieses gereinigt.

5 g Öl wurden in alkoholischer Lösung mit einer ausreichenden Menge Semicarbazidchlorhydrat und Na-Acetat in

wäßriger Lösung versetzt. Das Reaktionsprodukt setzte sich als weißer, dicker Brei ab; es kristallisierte aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 173°. Die Analyse ergab die Werte:

0,1856 g Substanz gaben 0,1260 g H_2O und 0,4166 g CO_2.

Berechnet für $C_{12}H_{17}O_2N_3$:	Gefunden:
C = 61,23 %	61,21 %
H = 7,28 %	7,59 %

Das Öl muß demnach die Bruttoformel $C_{11}H_{14}O_2$ haben.

6,1 g reines Semicarbazon wurde durch halbstündiges Erhitzen mit 100 ccm 10prozentiger Schwefelsäure quantitativ zerlegt.

Das Öl wurde mit Äther aufgenommen, der Ätherauszug über geglühter Pottasche getrocknet, und das Keton, nach Abdestillieren des Äthers, bei gewöhnlichem Druck destilliert. Bei 276° begann es überzugehen. Der Siedepunkt wurde konstant bei 278°.

Die Analysen des gereinigten Ketones lieferten folgende Resultate:

I. 0,1999 g Subst. gaben 0,1584 g H_2O u. 0,5404 g CO_2.
II. 0,1963 g Subst. gaben 0,1444 g H_2O u. 0,5282 g CO_2.
III. 0,1921 g Subst. gaben 0,1425 g H_2O u. 0,5183 g CO_2.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{11}H_{14}O_2$	I	II	III
C = 74,11 %	73,73 %	73,39 %	73,56 %
H = 7,92 %	8,88 %	8,23 %	8,30 %

Zusammensetzung und Siedepunkt ließen vermuten, daß das Öl Anisylaceton sei. Um es als solches identifizieren zu können, wurde Anisylaceton synthetisch hergestellt.

Synthese von Anisylaceton[1]).

20 g Anisaldehyd wurden mit einer Lösung von 40 g Aceton in 1 l Wasser vermischt und mit soviel Alkohol versetzt, daß fast klare Lösung eintrat. Nach Hinzufügen von 20 g 10prozentiger Natronlauge trat Trübung ein, die nach 24stündigem Stehen sich zu einer Kristallmasse verdichtet hatte, die aus Methylalkohol umkristallisiert, farblose Blätter vom Schmelzpunkt 72—74° bildete. Die Ausbeute an Anisalaceton betrug 20 g. Die gesamte Menge wurde in 160 ccm Methylalkohol gelöst, mit einer wäßrigen Lösung von 0,05 g kolloidalen Palladium versetzt, und nach Paal reduziert. Nach drei Stunden war die gleichmäßige, kräftige Wasserstoffabsorption beendet. Das Palladium wurde durch Erwärmen mit Kochsalzlösung ausgeflockt und abfiltriert. Nachdem der Methylalkohol mit Wasserdampf abgeblasen war, wurde der wäßrige Rückstand, aus dem sich das Anisylaceton ölig ausgeschieden hatte, mit Kochsalz versetzt und ausgeäthert. Aus dem getrockneten Ätherauszug wurde das Anisylaceton durch zweimalige Destillation rein erhalten. Das Keton ging zwischen 278—280° über. Das Destillat war leicht gelb gefärbt, roch aromatisch und etwas brenzlich, genau wie das Abbauprodukt aus Dihydroyangonin und gab bei der Analyse dieselben, wenig befriedigenden Werte.

I. 0,1942 g Subst. gaben 0,1400 g H_2O u. 0,5231 g CO_2.
II. 0,3069 g Subst. gaben 0,2304 g H_2O u. 0,8255 g CO_2.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{11}H_{14}O_2$	I	II
C = 74,11 %	73,46 %	73,36 %
H = 7,92 %	8,06 %	8,40 %

1) A. 330[236]. A. 243[363].

Worauf die unbefriedigenden Resultate bei der Analyse des Ketons zurückzuführen sind, habe ich nicht feststellen können.

Das Semicarbazon des synthetischen Anisylacetons wurde nach dem schon mehrfach angegebenen Verfahren [1]) hergestellt. Durch Schmelzpunktsvergleich und Mischschmelzpunkt wurde die Identität der Semicarbazone und der dazu gehörigen Ketone, d. h. des synthetischen und des natürlichen Anisylacetons festgestellt.

β) Gewinnung einer Säure $C_{10}H_{12}O_3$.

Aus dem filtrierten, wäßrig-alkalischen Rückstand der Wasserdampfdestillation kristallisierten beim Erkalten silberglänzende Blättchen aus, das Kaliumsalz einer Säure, die beim Ansäuren einer Lösung dieses Niederschlages erhalten wurde. Der Schmelzpunkt der reinen Säure lag bei 102—104°.

Dieselbe Säure wurde erhalten, als das Kaliumsalz-Filtrat angesäuert wurde. Das gesamte Rohprodukt wurde im Exsiccator getrocknet und im Vakuum destilliert. Bei 15 mm begann die Säure bei 192° überzugehen. Der Siedepunkt wurde konstant bei 194°. Das farblose Destillat erstarrte bald zu einer weißen, kristallinischen Masse, die aus Alkohol in weißen, federartigen Kristallen vom Schmelzpunkt 104—105° herauskam. Die Ausbeute aus 20 g Dihydroyangonin betrug 11 g Säure.

Die Verbrennung der so gereinigten Säure lieferte mit der Theorie gut übereinstimmende Werte, während die nicht destillierte Säure, die nur durch Umkristallisieren gereinigt und immer noch durch Verunreinigungen braungefärbt war, keine exakten Werte gegeben hatte.

---

1) Siehe S. 32.

Roh:

I. 0,1600 g Subst. gaben 0,0894 g H_2O u. 0,3908 g CO_2,
II. 0,1973 g Subst. gaben 0,1239 g H_2O u. 0,4792 g CO_2.

Rein:

III. 0,1949 g Subst. gaben 0,1198 g H_2O u. 0,4752 g CO_2.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{10}H_{12}O_3$	I	II	III
C = 66,63 %	66,61 %	66,22 %	66,49 %
H = 6,72 %	6,25 %	7,03 %	6,88 %
	nicht destilliert,		destilliert.

Derivate der Säure $C_{10}H_{12}O_3$.

a) Chlorid.

3,6 g Säure wurden mit 2,5 g PCl_3 auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit hatte sich eine klare Flüssigkeit gebildet, die bald durch Abscheidung eines gelblichen Niederschlages (H_3PO_3) getrübt wurde. Nach 2 Stunden war die Reaktion beendet. Das Reaktionsgemisch wurde mit 60 ccm trockenem Äther aufgenommen.

b) Amid.

30 ccm der ätherischen Lösung wurden mit trockenem Äther auf 100 ccm aufgefüllt, in Eis gestellt und mit trockenem Ammoniakgas gesättigt. Nach $^1/_4$ Stunde war ein dicker, weißer Niederschlag gefallen, der (nach 12stündigem Stehen in geschlossenem Gefäß) abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus sehr verdünntem Alkohol umkristallisiert wurde. Das Säureamid bildete nach dreimaligem Umkristallisieren (gelb-) weiße, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 125—126°.

Die Stickstoffbestimmungen ergaben die erwarteten Werte:

I. 0,1590 g Subst. gaben 11,65 ccm N bei 18,5° u. 749 mm.
II. 0,2255 g Subst. gaben 16,5 ccm N bei 19,5° u. 749 mm.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{10}H_{13}O_2N$	I	II
N = 7,82 %	8,31 %	8,10 %.

c) Anilid.

30 ccm der ätherischen Säurechloridlösung wurden mit einer trockenen ätherischen Lösung von 2 g reinem Anilin versetzt. Der dicke, weiße Niederschlag, der sich sogleich absetzte, wurde, nach dem Stehen über Nacht, abfiltriert, mit wenig salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Das Anilid kristallisierte daraus in zwei immer nebeneinander auftretenden Formen, feinen Blättchen und zarten Nadeln, die beide bläulich-weiß schimmerten und denselben Schmelzpunkt 129—130° hatten.

Die Analysenwerte entsprachen der Theorie:

I. 0,1998 g Subst. gaben 0,1327 g H_2O und 0,5526 g CO_2.
II. 0,2004 g Subst. gaben 0,1262 g H_2O und 0,5541 g CO_2.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{16}H_{17}NO_2$	I	II
C = 75,25 %	75,43 %	75,41 %
H = 6,72 %	7,43 %	7,04 %

Um diese durch Abbau erhaltene Säure als p-Methoxydihydrozimmtsäure zu identifizieren, wurde letztere synthetisiert.

Synthese der p-Methoxydihydrozimmtsäure.

10 g der nach dem Perkin'schen Verfahren hergestellten[1]) p-Methoxyzimmtsäure wurden feingepulvert mit 75 ccm Wasser aufgeschlemmt und mit soviel stark verdünnter

1) Siehe Seite 34.

Natronlauge versetzt, bis alle Säure gelöst war und die Lösung schwach alkalisch reagierte. Nach Zusatz von 200 g 2prozentigem Natriumamalgam wurde vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt, vom Quecksilber abgegossen und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der weiße Niederschlag wurde getrocknet und im Vakuum destilliert. Bei 15 mm ging die Säure bei 193—194° ohne Zersetzung über, und erstarrte bald wieder zu einer weißen, kristallinischen Masse, die aus verdünntem Alkohol in weißen, federartigen Kristallen herauskam. Die Substanz wurde bei 99° weich und schmolz bei 103—104°. Der Siedepunkt und der Schmelzpunkt stimmten also mit der aus Dihydroyangonin erhaltenen Säure überein. Ein Gemisch der beiden Verbindungen zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

In der bei der Darstellung des Amids und des Anilids der natürlichen Säure angegebenen Weise wurde ferner über das Säurechlorid das Amid und das Anilid der synthetischen p-Methoxydihydrozimmtsäure gewonnen.

Das Anilid stimmte mit dem Anilid der natürlichen Säure vollkommen überein. Es kristallisierte in bläulichweißen Blättchen und Nadeln [ich beobachtete, daß die Blättchen in größerer Menge bei schnellem Auskristallisieren entstanden; bei langsamer Kristallisation entwickelten sich mehr Nadeln], deren Schmelzpunkt ebenfalls bei 129—130° lag. Ein Gemisch der Anilide zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Das Anilid der p-Methoxydihydrozimmtsäure war äußerlich nicht von dem Amid der durch Abbau erhaltenen Säure zu unterscheiden. Doch lag sein Schmelzpunkt um 4° höher, also bei 129—130°. Das natürliche Amid behielt trotz mehrfachen Umkristallisierens seinen Schmelzpunkt 125—126°. Ein Gemisch der beiden Amide schmolz bei 129—130°.

Eine einwandsfreie Erklärung für dies Verhalten konnte

ich nicht ohne weiteres finden. Doch konnte man aus den vorliegenden Tatsachen ohne Bedenken den Schluß ziehen, daß das Abbauprodukt p-Methoxydihydrozimmtsäure sei.

4. Nachweis von Aceton und Malonsäure.

Da diese beiden Verbindungen bei einer Aufspaltung des Dihydroyangonins mit alkoholischer Kalilauge nur sehr schwer hätten isoliert werden können, wurde bei diesem Versuch die Aufspaltung mit 10prozentiger wäßriger Kalilauge vorgenommen.

10 g feingepulvertes Dihydroyangonin wurden mit 100 ccm 10prozentiger wäßriger Kalilauge 2 Stunden am Steigrohr gekocht. Aus der erhaltenen Lösung hatten sich 1,9 g eines Öles abgeschieden, das sich durch sein Semicarbazon als Anisylaceton erwies.

Die durch Ausäthern von dem Keton befreite Lösung, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und aufgekocht, um die entstandene Acetessigsäure zu zersetzen. Dann wurde schwach alkalisch gemacht und die Lösung mit Wasserdampf behandelt. Nachdem 100 ccm übergegangen waren, wurde die Destillation unterbrochen, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und dann abermals mit Wasserdampf behandelt; es wurden wieder 100 ccm überdestilliert, um die eventuell entstandene Essigsäure zu erhalten.

Das erste wäßrige Destillat wurde mit Phenylsemicarbazidchlorhydrat versetzt. Nach 2 Tagen hatten sich feine, weiße Nadeln ausgeschieden, die aus verdünntem Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 153—154° hatten. Sie wurden durch Schmelzpunktsvergleich mit dem Phenylsemicarbazon des Acetons identifiziert.

In dem zweiten Destillat konnte mit Silbernitrat keine Essigsäure nachgewiesen werden.

Aus dem bei der Wasserdampfdestillation erhaltenen Rückstand hatten sich weiße Kristalle abgesetzt vom Schmelzpunkt 103—104°. Es war p-Methoxydihydrozimmtsäure. [Aus der rohen Säure wurde durch fraktionierte Kristallisation ein weiteres Abbauprodukt mit unscharfem Schmelzpunkt (125—130°) in äußerst geringer, zu näherer Untersuchung nicht ausreichender Menge gewonnen.]

Das Filtrat der p-Methoxydihydrozimmtsäure wurde alkalisch gemacht, eingedampft, der Rückstand mit wenig verdünnter Salzsäure gelöst und wieder zur Trockne eingedampft. Um aus dem trocknen Rückstand die Malonsäure zu gewinnen, wurde er gepulvert und mit 150 ccm Äther extrahiert. Der ätherische filtrierte Auszug wurde vom Äther durch Abdestillieren und Erwärmen möglichst befreit, und der trockene Rückstand am Steigrohr geschmolzen und so lange erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr eintrat.

Diese Umwandlung der Malonsäure in Essigsäure war notwendig, da die einzige charakteristische Reaktion auf Malonsäure mit Uranylacetat[1]) nicht ausgeführt werden konnte, weil das Reagens zu umständlich zu beschaffen war.

Das Zersetzungsprodukt war flüssig und roch stark nach Essigsäure. Wurde eine Probe mit Schwefelsäure und Alkohol gekocht, so trat Essigestergeruch auf. Die Hauptmenge wurde mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak neutralisiert, durch Kochen von überschüssigem Ammoniakgas befreit und mit Silbernitrat versetzt.

Es schied sich ein weißer, in heißem Wasser löslicher Niederschlag aus, der sich beim Umkristallisieren etwas zer-

1) Fay A. 18[286].

setzte. Darum wurde das rohe Silbersalz der Analyse unterzogen:

I. 0,1948 g Subst. gaben 0,1250 g Ag.
II. 0,2052 g Subst. gaben 0,1312 g Ag.
III. 0,1386 g Subst. gaben 0,0326 g H_2O u. 0,0796 g CO_2.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_2H_3O_2Ag$	I	II	III
C = 14,38 %	—	—	15,13 %
H = 1,81 %	—	—	2,63 %
Ag = 64,63 %	64,20 %	63,49 %	—

Die zu hohen Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff lassen sich auf eine Verunreinigung des essigsauren Silbers durch das Silbersalz der p-Methoxydihydrozimmtsäure zurückführen. Diese Säure wurde sicherlich in geringen Mengen, da sie etwas wasserlöslich und sehr ätherlöslich ist, zusammen mit der Malonsäure gewonnen. Da sie bei der Zersetzungstemperatur der Malonsäure beständig ist, wurde sie noch unzersetzt in die essigsaure Lösung mit aufgenommen und bildete ebenso wie die Essigsäure ein schwer lösliches Silbersalz.

5. Umsetzung des Dihydroyangonins mit Ammoniak.

Dabei wurden dieselben Versuchsbedingungen wie beim Yangonin in Anwendung gebracht:

3 g Dihydroyangonin wurden mit 15 ccm konzentrierter Ammoniaklösung 6 Stunden im Bombenrohr auf 140—150° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion war kein Druck in der Bombe vorhanden. Es wurden drei verschiedene Arten von Reaktionsprodukten erhalten: basische, neutrale und saure Verbindungen.

α) Basische Reaktionsprodukte.

Nach Beendigung der Reaktion hatte sich aus der ammoniakalischen Lösung ein braunes Öl abgesetzt, das nach längerem Stehen großenteils fest wurde. Durch Äther konnte der ölig gebliebene Rest entfernt werden. Der Rückstand wurde aus verdünntem Alkohol mehrere Male umkristallisiert und zuletzt auf Ton abgepreßt. Die Nadeln wurden zerrieben und auf Ton häufig mit Äther gewaschen, bis ihre anfangs zart bräunliche Farbe einem fast reinen Weiß gewichen war. Jetzt kristallisierte der Körper aus verdünntem Alkohol in rein weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 235°, demselben Schmelzpunkt, den zarte, weiße Nadeln zeigten, die oberhalb des Öles aus der ammoniakalischen Lösung auskristallisiert waren. Die Substanz wurde vor den Analysen im Trockenschrank bei 120° getrocknet (2 mal 3 Stunden). 0,5 g verloren dabei ungefähr 0,005 g an Gewicht.

I. 0,1743 g Subst. gaben 16,22 ccm N bei 18,7° u. 741,3 mm
II. 0,1303 g „ „ 11,5 ccm N bei 17,3° u. 748,3 mm
III. 0,1050 g „ „ 9,0 ccm N bei 19,5° u. 753,2 mm
IV. 0,1784 g „ „ 0,1138 g H_2O u. 0,4502 g CO_2
V. 0,2068 g „ „ 0,1265 g H_2O u. 0,5238 g CO_2
VI. 0,0954 g „ „ 0,0582 g H_2O u. 0,2410 g CO_2.

Berechnet für $C_{14}H_{16}O_2N_2$:[1]		Berechnet für $C_{15}H_{18}O_2N_2$:[1]			
C = 68,81		C = 69,74 %			
H = 6,61		H = 7,03 %			
N = 11,48		C = 10,85 %			
Gefunden:					
I	II	III	IV	V	IV
—	—	—	68,83 %	69,06 %	68,90 %
—	—	—	7,14 %	6,84 %	6,82 %
10,52 %	10,05 %	9,74 %	—	—	—

1) Formulierung s. S. 21.

β) Neutrale Produkte.

Die ätherische Lösung, die wie oben beschrieben, durch Auswaschen der öligen Anteile aus dem basischen Produkt erhalten worden war, wurde mit einem Ätherauszug vereinigt, der bei dem Ausäthern der ammoniakalischen Lösung resultierte. Das Ganze wurde über geglühter Pottasche getrocknet, der Äther abdestilliert, und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 10 mm und 198° ging ein Öl über, das bei einer zweiten Destillation unter gewöhnlichem Druck den konstanten Siedepunkt 279° hatte. Durch diese Konstante, seinen Geruch und sein Semicarbazon erwies es sich als Anisylaceton.

Bei der Vakuumdestillation war ein Rückstand im Kolben geblieben, der mit verdünnter Schwefelsäure und Äther aufgenommen wurde, die schwefelsaure Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abdunsten gelassen. Es blieben ganz feine weiße Kristallblättchen zurück, die aus verdünntem Alkohol umkristallisiert den Smp. 125—126° hatten. Aussehen und Schmelzpunkt stimmten mit denen des Amids der p-Methoxydihydrozimmtsäure überein. Ein Gemisch der beiden Körper zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Aus der schwefelsauren Lösung wurde, nachdem sie alkalisiert worden war, ein weißer Körper erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 180° lag, aber zu wenig für eine nähere Untersuchung.

γ) Saure Produkte.

Die ausgeätherte, ammoniakalische Lösung wurde durch Erwärmen vom Äther befreit und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der flockige, weiße Niederschlag wurde aus Eisessig in durchsichtigen, farblosen Blättern erhalten, die unscharf bei 332° schmolzen, und vor der Analyse getrocknet werden mußten.

Nach 2stündigem Trocknen bei 130—140° hatten 0,5 g ungefähr 0,0014 g an Gewicht verloren:

I. 0,1253 g Subst. gaben 0,0671 g H_2O u. 0,3101 g CO_2.
II. 0,1450 g „ „ 0,0785 g H_2O u. 0,3605 g CO_2.
III. 0,1194 g „ „ 6,25 ccm N bei 23,2° u. 754,4 mm.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{14}H_{15}O_3N$ [1])	I	II	III
C = 68,53 %	67,47 %	67,67 %	—
H = 6,17 %	5,99 %	5,90 %	—
N = 5,72 %	—	—	5,87 %

Das Filtrat dieser stickstoffhaltigen Säure wurde eingedampft, mit Ammoniak aufgenommen, filtriert und angesäuert. Durch fraktionierte Kristallisation wurde aus dem Niederschlag in der Hauptsache eine Säure erhalten, die in feinen, weißen Nadeln aus verdünntem Alkohol kristallisierte und den Schmelzpunkt 102° hatte. Bei dieser Temperatur blieben noch einige Teilchen fest, die sich erst bei 136° verflüssigten.

Die Analyse dieser unreinen Substanz ließ p-Methoxydihydrozimmtsäure vermuten:

0,1504 g Substanz gaben 0,1018 g H_2O und 0,3670 g CO_2.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$:	Gefunden:
C = 66,63 %	66,53 %
H = 6,72 %	7,57 %

Der Rest der Säure wurde über das Säurechlorid in das Anilid übergeführt, das in sehr geringer Ausbeute entstand. Sein Schmelzpunkt lag bei 124°; ein Gemisch dieses Anilids mit dem der p-Methoxydihydrozimmtsäure zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Einige in ganz geringen Quantitäten isolierte Nebenprodukte konnten nicht weiter berücksichtigt werden.

1) Formulierung s. S. 20.

Die oben angeführten Resultate konnten nur dadurch erhalten werden, daß zwölf Umsetzungen mit je 3 g Dihydroyangonin unter genau denselben Versuchsbedingungen ausgeführt, und dann die Reaktionsprodukte vereinigt wurden. Auffallend waren die intensiven Färbungen einiger Nebenprodukte, die entstanden, wenn die Temperatur bei den Umsetzungen durch Versehen zu hoch stieg, eine Beobachtung, die auch bei den Versuchen mit Yangonin gemacht werden konnte.

6. Oxoniumsalze des Dihydroyangonins.

Bei der Darstellung der Oxoniumsalze des Dihydroyangonins wurde genau nach dem bei dem Yangonin angegebenen Verfahren gearbeitet. Die Lösungen mußten nur weit konzentrierter sein, weil die Salze viel löslicher waren.

α) Eisenchloriddoppelsalz.

0,5 g reines[1]) Dihydroyangonin wurde in 3—4 ccm Eisessig gelöst, mit trocknem Salzsäuregas gesättigt und mit einer filtrierten, konzentrierten Lösung von 1—2 g $FeCl_3$ in Eisessig versetzt. Das Gefäß wurde mehrere Tage geschlossen aufbewahrt, bis sich prachtvolle, orangerote Kristallwarzen abgesetzt hatten, die sich schon beim Absaugen und Stehen im Exsiccator vollkommen zu einer braunen Schmiere zersetzten. Mehrere Kristalle wurden auf dem Platinspatel verascht und hinterließen ein rotbraunes Pulver, Eisenoxyd. Von einer Analyse mußte unter diesen Bedingungen abgesehen werden.

1) Aus Alkohol 3mal umkristallisiert.

β) Goldchloriddoppelsalz.

Eine in der bekannten Weise dargestellte Eisessig-Salzsäurelösung von 0,5 g Dihydroyangonin wurde mit einer konzentrierten Lösung von 0,3 g Goldchlorid in Eisessig versetzt. Anfangs schieden sich, trotzdem die Lösung in eine Kältemischung gestellt wurde, keine Kristalle aus. Nach mehreren Tagen, während welcher das Gefäß fest verschlossen gehalten wurde, kristallisierte ein prachtvoll goldgelb leuchtender Körper aus, der an der Luft vollkommen beständig war und sich sogar aus Eisessig-Salzsäure umkristallisieren ließ.

Die Zusammensetzung dieses Golddoppelsalzes war analog der der Yangoninverbindung:

0,0867 g Substanz gaben 0,0197 g Au.

Berechnet für:	Gefunden:
$2\,C_{15}H_{16}O_4 + HCl + AuCl_3$	
Au = 22,92 %	22,77 %

7. Versuche, das Dihydroyangonin auf andere Weise aufzuspalten.

In der Hoffnung, daß bei einer Aufspaltung des Dihydroyangonins mit Säuren noch andere, interessante Spaltungsprodukte auftreten würden, wurde ein Versuch gemacht, die Spaltung durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Bombenrohr zu erreichen, und ein andrer Versuch, eine Umsetzung mit konzentrierter Salzsäure zu erzielen. Es ergab sich leider, daß bei diesen Versuchen keine wesentlichen anderen Reaktionsprodukte auftraten, als bei der Spaltung mit Kalilauge. Die geringen Mengen anderer Abbauprodukte, die isoliert werden konnten, lohnten keine weitere Verfolgung dieser Beobachtungen.

Ebenso erfolglos war ein Versuch, Dihydroyangonin mit Kaliumcarbonatlösung zu zerlegen. Außer den bekannten

Abbauprodukten wurde nur sehr wenig einer bei 145° schmelzenden Säure erhalten, von deren näherer Untersuchung Abstand genommen wurde.

IV. Kapitel.

Versuch, einen yangoninähnlichen Körper zu synthetisieren.

1. Anisaldehydracetsäure.

6,8 g Dehydracetsäure wurden mit 5,4 g Anisaldehyd unter Erwärmen in 60 ccm absolutem Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten der Lösung wurden, ohne Rücksicht auf etwas ausgeschiedene Dehydracetsäure, 3 g Ätznatron in 20 ccm Wasser gelöst zugegeben, und dann das orangefarbene Gemisch 3 Tage sich selbst überlassen. Dann wurde die Lösung mit Wasser auf das doppelte ihres Volumens aufgefüllt, wodurch eine milchige Trübung entstand. Durch Zusatz von verdünnter Salzsäure wurde ein orangefarbenes, schnell erstarrendes Öl ausgefällt, auf dem sich bei längerem Stehen feine, farblose Kristallnadeln absetzten. Die feste Masse wurde mit Alkohol ausgekocht, und der unlösliche orangerote Rückstand aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol umkristallisiert. Es kamen aus der Lösung sehr gut ausgebildete, orangefarbene, rot und grün schillernde rhombische Täfelchen, deren Schmelzpnnkt nach zweimaligem Umkristallisieren scharf bei 203—204° lag. Die Analyse ergab die erwarteten Werte:

I. 0,1554 g Substanz gaben 0,0675 g H_2O u. 0,3810 g CO_2
II. 0,1593 g „ „ 0,0694 g H_2O u. 0,3909 g CO_2

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{16}H_{14}O_5$	I	II
C = 67,10 %	66,86 %	66,90 %
H = 4,93 %	4,86 %	4,87 %

Die alkoholische Lösung enthielt nur harzige Produkte und unveränderte Dehydracetsäure.

2. Umlagerung der Anisaldehydracetsäure.

1) 0,7 g Anisaldehydracetsäure wurden mit 7 ccm konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr 2 Tage lang auf 150—200° erhitzt.

Beim Öffnen der Bombe machte sich ein starker Druck bemerkbar. Das Reaktionsprodukt war ein dunkles festes Harz, das sich weder in Alkohol, noch in Chloroform oder Äther löste.

Die rötliche salzsaure Lösung trübte sich, als sie mit Wasser verdünnt wurde. Alkalisch gemacht, zeigte sie schöne Fluorescenz.

2) 0,7 g Anisaldehydracetsäure wurden mit 7 ccm konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr einen halben Tag lang auf 125—130° erhitzt.

Es hatten sich braunrote Schmieren gebildet, die sich spielend in Methylalkohol lösten; nach dem Verdunsten des Methylalkohols blieb Harz und ein amorphes rotes Pulver zurück, aus dem sich nichts herausarbeiten ließ.

Der braunrote flockige Niederschlag, der sich aus der sauren Lösung beim Verdünnen mit Wasser ausschied, schmolz bei 180—190°. Ein Versuch, die Substanz umzukristallisieren, verlief erfolglos.

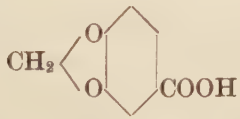
II. Über Methysticin.

A. Theoretischer Teil.

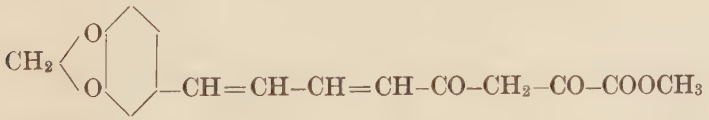
Pomeranz[1]), dem wir die ersten Untersuchungen über Methysticin verdanken, hatte auf Grund der von ihm gefundenen Tatsachen geschlossen, daß Methysticin der Methylester einer β-Ketonsäure sei.

Methysticin, $C_{15}H_{14}O_5$, läßt sich nämlich leicht zu einer Säure $C_{14}H_{12}O_5$ „Methysticinsäure“ und Methylalkohol verseifen. Die Säure spaltet beim Schmelzen Kohlensäure ab und geht in ein Keton $C_{13}H_{12}O_3$ „Methysticol“ über, das auch direkt aus dem Ester erhalten wird, wenn man ihn mit verdünnter Salzsäure erhitzt.

Die Tatsache, daß bei einer Oxydation der Methysticinsäure mit Permanganat Piperonylsäure



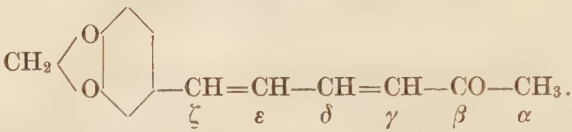
entsteht, gestatteten ihm weiter, das Methysticin als den Methylester der Piperinoylessigsäure:



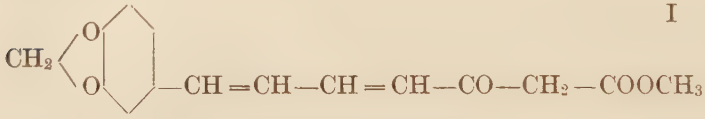
anzusehen.

1) M. 9 [863]. M. 10 [783].

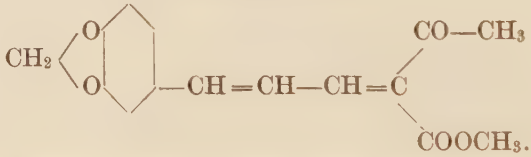
Diese Ansicht wurde durch Arbeiten [1]), die im Laboratorium der Firma J. D. Riedel A.-G. ausgeführt wurden, bestätigt. Denn Methysticol, das Keton, das durch Verseifen und Kohlensäureabspaltung aus Methysticin entsteht, erwies sich als identisch mit dem von Scholtz [2]) synthetisch aufgebauten Piperinsäuremethylketon:



Allerdings war damit noch nicht entschieden, ob Methysticin der Methylester der Piperinoylessigsäure sei, wie Pomeranz annahm,



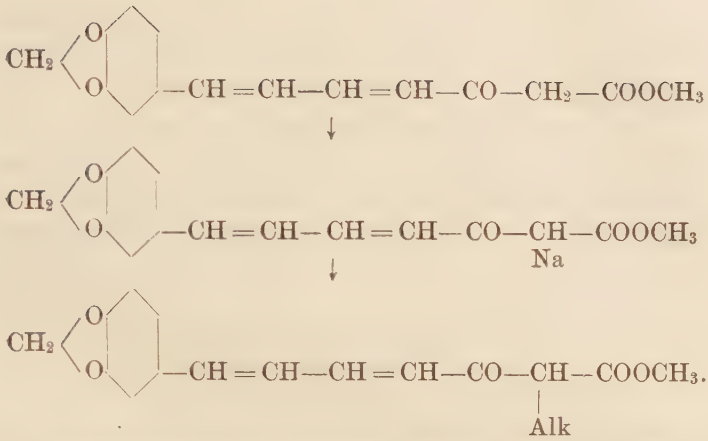
oder ein α-Acetylpiperinsäureester:



Der Beweis, welcher diesen beiden Verbindungen vorlag, konnte nicht schwer sein, da sie sich chemisch in einer Hinsicht außerordentlich verschieden verhalten mußten. Denn nur in I sind die beiden für einen Acetessigester charakteristischen, beweglichen CH_2-Wasserstoffatome noch vorhanden.

Wenn also bei einer Umsetzung des Methysticins mit Na-Alkoholat und Alkylchlorid ein Körper entsteht, der ein Wasserstoffatom gegen den Alkylrest ausgetauscht hat, so kann nur Formel I für Methysticin gelten:

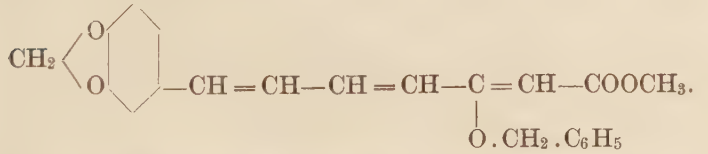
1) Riedels Ber. 1908 XVI.
2) B. 1895 [1193].



Bleibt das Ausgangsmaterial unverändert, so handelt es sich um einen Körper der Formel II.

Es ließ sich nun in der Tat eine Benzylgruppe in der oben angegebenen Weise in das Methysticin einführen, sodaß sicher im Methysticin eine Verbindung von der Formel I vorliegt.

Bei weiteren Versuchen, die mit diesem Alkylierungsprodukt angestellt wurden, blieb es anfangs allerdings zweifelhaft, ob das Alkylmethysticin wirklich die oben angegebene Konstitution hatte, oder aber ob es ein Derivat der Enolform des Acetessigesters war:



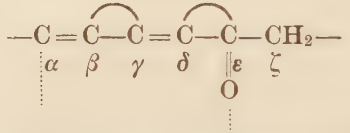
Bei eingehender Überlegung, insonderheit wenn man die Thielesche Theorie der ungesättigten Verbindungen berücksichtigt[1]), muß man das isomere Enolderivat erwarten.

1) A. 306 [87].

Nach dieser Theorie beeinflußt schon eine Aethylenbindung die Wasserstoffatome einer benachbarten Methylengruppe.

In unserm Fall muß der Einfluß, den das Carbonyl auf die Beweglichkeit der beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe des Acetessigester hat, bedeutend vergrößert werden dadurch, daß es am Ende eines konjugierten Systems steht.

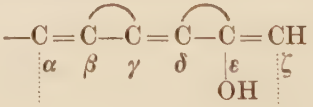
Und zwar liegt hier ein zweifach konjugiertes System vor:



a)

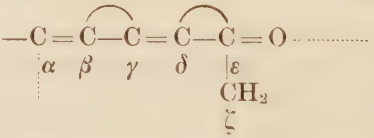
an dessen Enden [bei Cα und am Sauerstoffatom] sehr viel mehr freie Affinität angehäuft ist als bei einem einfachen konjugierten System oder bei einer einzelnen Aethylenbindung.

Ein „doppelt gebundenes" Sauerstoffatom beansprucht bekanntlich weniger Affinität vom Kohlenstoff, als ein durch Aethylenbindung damit verknüpftes Kohlenstoffatom. Demnach muß die Atomgruppierung:



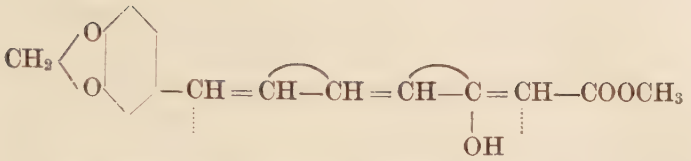
b)

entschieden gesättigter sein als:

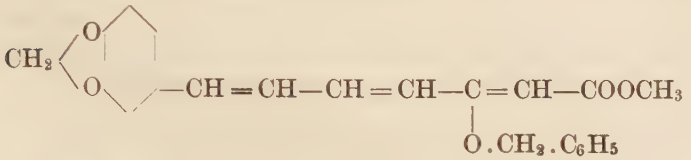


da Cε seine Partialvalenz nach Cδ und Cζ hin vollständiger absättigen kann, als es ihm vorher möglich war.

Da erfahrungsgemäß die gesättigtere Form einer Verbindung die stabilere ist, so spricht die Wahrscheinlichkeit durchaus für die Enolform des Methysticins:

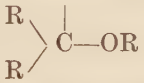


Im Benzylmethysticin müßte demnach ein Körper von folgender Konstitution vorliegen:



Wie war nun aber diese Stellung der Benzylgruppe experimentell nachzuweisen?

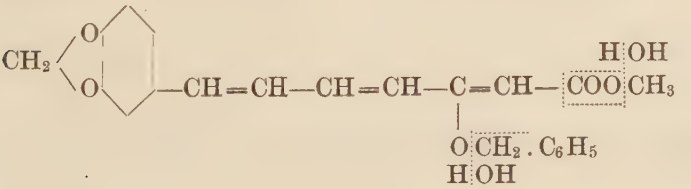
Im allgemeinen sind ätherartig gebundene Radikale

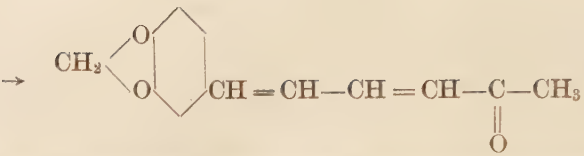


nicht durch Alkali abspaltbar, sondern nur durch Mineralsäuren, insbesondere Jodwasserstoffsäure.

In der vorliegenden Benzylverbindung ist die Äthergruppe eingerahmt durch Aethylenbindungen, die sie möglicherweise so stark beeinflussen, daß sie gegen Alkali empfindlich wird. Demnach könnte man erwarten, daß bei einer Verseifung des Benzylmethysticins nicht nur die Estergruppe in Carboxyl übergeführt wird, sondern auch die $OCH_2.C_6H_5$-Gruppe in die Hydroxylgruppe.

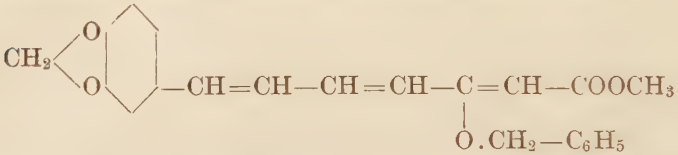
Das Experiment brachte den Beweis für diese Voraussage. Bei der Verseifung wurde als Reaktionsprodukt Methysticol gewonnen:





das durch Schmelzpunktsvergleich, Mischschmelzpunkt und Semicarbazon identifiziert wurde.

Ein anderer Beweis für die oben für das Benzylmethysticin angenommene Konstitutionsformel mußte die katalytische Hydrierung bringen. Denn die Verbindung:

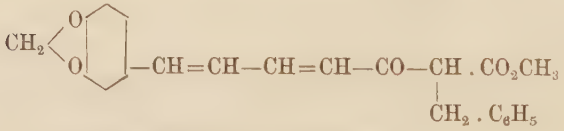


mußte fähig sein, sechs Wasserstoffatome anzulagern [1]).

Leider verlief diese Reaktion nicht so einfach, wie ich erwartet hatte. Das Reaktionsprodukt war nicht einheitlich, was allerdings auch darauf zurückzuführen sein könnte, daß es gegen Wasser bei hoher Temperatur nicht beständig ist. Nach der Hydrierung nach Paal wurde nämlich die Lösung zur Entfernung des Alkohols mit Wasserdampf behandelt. Ob dadurch das primäre Hydrierungsprodukt verändert, oder ob wirklich die Hydrierung nicht einheitlich verlaufen war, müssen weitere Untersuchungen entscheiden.

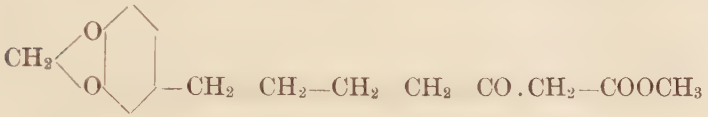
Es schien mir vergleichshalber von Interesse zu sein, festzustellen, wie sich ein hydriertes Methysticin bei der Alkylierung und folgenden Verseifung verhalten würde. Das

1) Das isomere C-Benzylmethysticin



kann nur vier Wasserstoffatome aufnehmen.

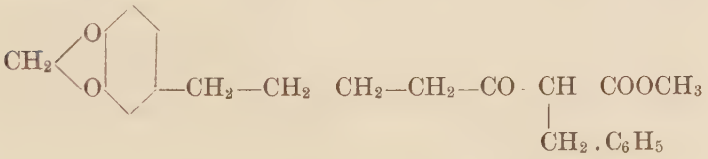
gesättigte Methysticin mußte vier Wasserstoffatome mehr aufweisen als der ungesättigte Körper:



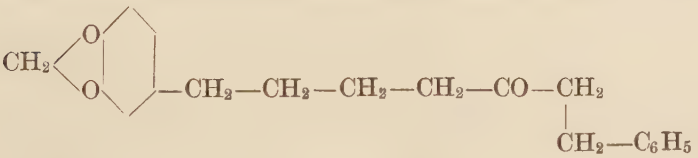
In der Tat wurde ein Tetrahydroprodukt erhalten, nachdem Methysticin mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium (Verfahren nach Paal) behandelt worden war.

In dieser Verbindung liegt ein Acetessigester ohne Doppelbindung vor, sodaß wie im gewöhnlichen Acetessigester Tautomerie zu erwarten ist; und zwar wird das Gleichgewicht in einer Lösung des Tetrahydromethysticins stark zugunsten der Ketoform verschoben sein. Wieweit dieses Gleichgewicht durch den an der Methylgruppe haftenden komplizierten Rest beeinflußt war, mußte das Experiment ergeben.

Die Benzylverbindung des Tetrahydromethysticins wurde in der gleichen Weise wie die des Methysticins hergestellt:



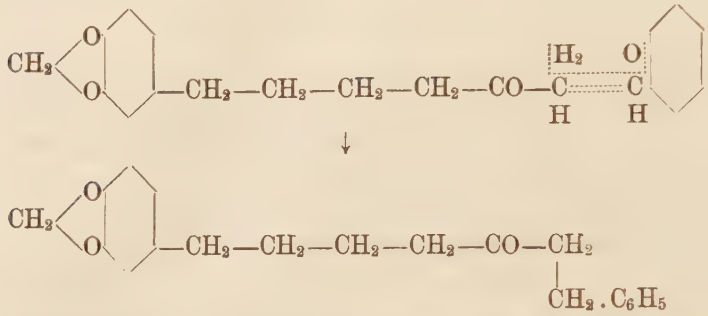
Aus diesem Körper sollte durch Verseifen und Kohlensäureabspaltung ω-Benzyltetrahydromethysticol



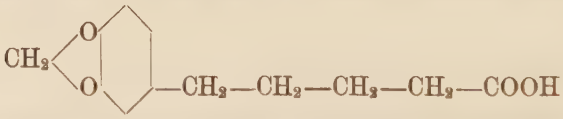
entstehen.

Dieses Keton, das durch Reduktion des Konden-

sationsproduktes aus Tetrahydromethysticol und Benzaldehyd:



leicht zugänglich ist, konnte leider nicht isoliert werden. Nach der Verseifung wurde eine Säure erhalten, deren Analysen die Werte für eine Verbindung $C_{12}H_{14}O_4$ lieferten. Es lag nahe, in dieser Säure Tetrahydropiperinsäure:



zu vermuten, deren Entstehung dadurch zu erklären wäre, daß Benzyltetrahydromethysticin schon unter den angewandten Bedingungen Säurespaltung erleidet. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Säure lag aber wesentlich höher als der der Tetrahydropiperinsäure, sodaß ihre Konstitution vorläufig nicht erklärt werden kann.

B. Experimenteller Teil.

I. Kapitel.

Methysticin.

1. Einführung einer Benzylgruppe in das Methysticin.

0,46 g Na wurden in der 10—12fachen Menge absolutem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten mit einer konzentrierten absolut alkoholischen Lösung von 5,6 g Methysticin versetzt. Die Lösung färbte sich sofort intensiv gelb und schied einen flockigen Niederschlag aus, der sich während des Kochens anfangs zu harten Klumpen zusammenballte, am Schluß der Reaktion aber vollkommen gelöst war. Nach halbstündigem Erwärmen wurde die berechnete Menge (2,6 g) Benzylchlorid zugegeben, und nun 36 Stunden gekocht, bis eine klargelbe Lösung entstanden war, aus der sich reichliche Mengen Kochsalz ausgeschieden hatten. Die schwach alkalische Lösung wurde abfiltriert und erkalten gelassen. Aus ihr schied sich ein harter, gelber Kristallbrei ab, der aus Alkohol in langen gelben Kristallnadeln herauskam; nach dreimaligem Umkristallisieren zeigten sie den scharfen Schmelzpunkt 140—141°. Mit konzentrierter Schwefelsäure gaben sie eine leuchtend karminrote Färbung.

Rohprodukt: Smp. (139—140°)

I. 0,1596 g Substanz gaben 0,0864 g H_2O u. 0,4218 g CO_2

Reines Benzylmethysticin: Smp. (140—141°)

II. 0,1551 g Substanz gaben 0.0740 g H_2O u. 0,4117 g CO_2

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{22}H_{20}O_5$	I	II
C = 72,49 %	72,08 %	72,37 %
H = 5,54 %	6,06 %	5,34 %

2. Verseifung des Benzylmethysticins.

1 g Benzylmethysticin in absolutem Alkohol (40 ccm) wurde mit einer Lösung von 1 g Ätznatron in 3 ccm Wasser auf dem Wasserbad 3 Stunden gekocht, bis ein Zusatz von Wasser keinen Niederschlag mehr fällte. Die filtrierte Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert.

Der gelbe voluminöse Niederschlag kristallisierte aus Alkohol in feinen gelben Nädelchen, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit karminroter Farbe lösten und ätherlöslich waren. Nach zweimaligem Umkristallisieren lag der Schmelzpunkt der Substanz bei 92—93°. Ein Vergleich mit dem Schmelzpunkt des Methysticols, ein Mischschmelzpunkt und eine Verbrennung ließen das erhaltene Reaktionsprodukt als Methysticol erkennen; ebenso gab auch sein Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure und Äther einen Anhalt für seine Identität mit Methysticol.

0,1491 g Substanz gaben 0,0714 g H_2O u. 0,3922 g CO_2

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_3$:	Gefunden:
C = 72,19 %	71,75 %
H = 5,60 %	5,36 %

Die Identität wurde weiter gestützt durch Vergleich der Semicarbazone. Die Schmelzpunkte lagen bei 199—200°, mit nur ganz geringen Differenzen, die auf Unreinheit zurückzuführen sind. Eine Mischprobe zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

3. Versuch einer Hydrierung des Benzylmethysticins.

3 g feingepulvertes Benzylmethysticin wurden in absolutem Alkohol aufgeschlemmt, mit 0,05 g kolloidalem Palladium in wäßriger Lösung versetzt und in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach 4 Stunden war das Kristallpulver gelöst, die Wasserstoffaufnahme verlangsamte sich zusehends. Nach 2 Tagen konnte der Versuch abgebrochen werden. Das Palladium wurde ausgeflockt und die jetzt wasserklare Lösung durch Wasserdampfdestillation vom Alkohol befreit. Das zurückbleibende farblose Öl erstarrte langsam zu einer festen Masse, die aus Benzol unter Zusatz von etwas Ligroïn umkristallisiert werden konnte. Ölige Bestandteile wurden in der Lösung zurückgehalten. Die auskristallisierten, rein weißen, glänzenden Blättchen schmolzen unscharf bei 134—135°, nachdem sie von 129° an langsam weich geworden waren. Aus den schwankenden Werten der Analysen mußte geschlossen werden, daß der Körper sehr unrein war. Eine bestimmte Theorie konnte demnach nicht aufgestellt werden; aus den Analysenzahlen ging nur sicher hervor, daß dieses Reaktionsprodukt nicht das erwartete Hexahydrobenzylmethysticin war.

Der ölige Rückstand aus den Mutterlaugen davon wurde im Vakuum destilliert. Bei 2 mm ging zwischen 230—240° ein Öl über, aus dem sich einige Kristalle abschieden. Von einer weiteren Bearbeitung dieser Verbindungen mußte ich vorläufig Abstand nehmen.

II. Kapitel.

Tetrahydromethysticin.

1. Darstellung.

10 g feingepulvertes Methysticin wurden in 100 ccm absolutem Alkohol suspendiert und mit einer wäßrigen Lösung

von 0,05 g Palladium in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach $3^1/_2$ Stunden konnte die Reaktion abgebrochen werden. Das Palladium wurde ausgeflockt und der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen. Das zurückbleibende graubraune Öl erstarrte über Nacht zu einer festen Kristallmasse, die aus verdünntem Methylalkohol in feinen weißen Nadeln auskristallisierte. Trotzdem diese Nadeln viermal aus Benzol-Ligroinlösung umkristallisiert wurden, schmolzen sie zuletzt immer noch unscharf: sie erweichten bei 104°, bei 111° waren sie geschmolzen. Auch eine Verlängerung der Reaktionsdauer bei der Hydrierung zeitigte keine besseren Resultate.

I. 0,2041 g Substanz gaben 0,1132 g H_2O u. 0,4863 g CO_2
II. 0,2016 g „ „ 0,1122 g H_2O u. 0,4805 g CO_2
III. 0,2022 g „ „ 0,1129 g H_2O u. 0,4816 g CO_2

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{15}H_{18}O_5$	I	II	III
C = 64,71 %	64,97 %	65,00 %	64,96 %
H = 6,52 %	6,21 %	6,23 %	6,25 %

2. Benzylierung des Tetrahydromethysticins.

5,6 g Tetrahydromethysticin in absolut alkoholischer Lösung wurde mit 0,46 g Natrium, gelöst in der 10—12fachen Menge absolutem Alkohol, auf dem Wasserbade gekocht, bis die Lösung nur noch schwach alkalisch reagierte. Nach 3 Tagen war die Reaktion beendet. Aus der Lösung, der äußerlich keine Veränderung anzusehen war, hatte sich Kochsalz abgeschieden. Der überschüssige Alkohol wurde durch Wasserdampfdestillation entfernt, und das zurückbleibende Öl nach dem Festwerden vorsichtig aus Methylalkohol umkristallisiert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren wurden weiße, flache Rhomboëder erhalten, die bei 65—67° schmolzen.

I. 0,2018 g Substanz gaben 0,1118 g H_2O u. 0,5302 g CO_2
II. 0,1980 g „ „ 0,1127 g H_2O u. 0,5197 g CO_2

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{22}H_{24}O_5$	I	II
C = 71,70 %	71,65 %	71,57 %
H = 6,57 %	6,20 %	6,36 %

3. Versuch, Benzyltetrahydromethysticin zu verseifen.

1,4 g Benzyltetrahydromethysticin wurden in 20 ccm absoluten Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 1 g Ätznatron in 3 ccm Wasser versetzt und 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Lösung durch Zusatz von Wasser sich nicht mehr trübte. Beim Ansäuern der verdünnten Lösung mit verdünnter Salzsäure fiel ein weißer Niederschlag aus, der aus wäßrigem Methylalkohol in weißen Nadeln herauskam, die scharf bei 144—145° unter Zersetzung schmolzen. Die Nadeln lösten sich in verdünnter Natronlauge und fielen bei Säurezusatz wieder aus.

I. 0,0972 g Substanz gaben 0,0532 g H_2O u. 0,2304 g CO_2
II. 0,0985 g „ „ 0,0535 g H_2O u. 0,2336 g CO_2

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{12}H_{14}O_4$	I	II
C = 64,83 %	64,65 %	64,72 %
H = 6,35 %	6,12 %	6,52 %

Bei dem Eindampfen des salzsauren Filtrats der Säure wurde ein öliges Produkt erhalten, das mit dem Rest der Säure im Vakuum destilliert wurde. Das braune, bei 175—190° übergegangene Öl konnte ich vorläufig nicht weiter untersuchen.

III. Kapitel.

Tetrahydromethysticol.

1. Darstellung.

8 g feingepulvertes Methysticol wurden in alkoholischer Suspension mit einer wäßrigen Lösung von 0,05 g Palladium in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach 2 Stunden verlangsamte sich die Wasserstoffabsorption zusehends, nach 3 Stunden war die Reaktion beendet. Das Palladium wurde aus der Lösung ausgeflockt, der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen und das zurückbleibende Öl mit Äther aufgenommen. Der über geglühter Pottasche getrocknete Ätherauszug wurde durch Abdestillieren vom Äther befreit; das zurückbleibende Öl ging bei 13 mm und 183—184° als schwachgelb gefärbtes Destillat über. Nach 4 Tagen erstarrte es zu einem weißen Kristallbrei, dessen Schmelzpunkt bei 28° lag.

I. 0,2264 g Substanz gaben 0,1505 g H_2O u. 0,5846 g CO_2
II. 0,1904 g „ „ 0,1308 g H_2O u. 0,5027 g CO_2

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{13}H_{16}O_3$	I	II
C = 70,88 %	70,42 %	70,66 %
H = 7,33 %	7,44 %	7,55 %

Das Reaktionsprodukt war das erwartete Tetrahydromethysticol.

2. Semicarbazon des Tetrahydromethysticols.

Tetrahydromethysticol gab mit einer äquivalenten Menge Semicarbazidchlorhydrat und Na-acetat spontan einen dicken weißen Niederschlag, der aus Alkohol umkristallisiert weiße Nadeln bildete.

Die Analyse stimmte auf die erwartete Zusammensetzung.

0,1991 g Substanz gaben 0,1280 g H_2O u. 0,4430 g CO_2

Berechnet für $C_{14}H_{19}O_3N_3$:	Gefunden:
C = 66,61 %	66,69 %
H = 6,91 %	7,19 %

3. Kondensation von Tetrahydromethysticol mit Benzaldehyd.

Zu einer Mischung von 2 g Tetrahydromethysticol mit der berechneten Menge (ca. 1 g) Benzaldehyd wurde 1 ccm 10prozentige Natronlauge zugegeben und soviel Alkohol, daß eine homogene Lösung entstand. Nach 1/4 Stunde trübte sich die Lösung durch Ausscheidung eines Öles, das sich nach 3 Tagen dickflüssig auf dem Boden des Gefäßes abgesetzt hatte. Die alkalische Lösung wurde mit verdünnter Essigsäure neutralisiert, und der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen. Der wäßrige Rückstand wurde mit Äther extrahiert, der Ätherauszug vorsichtig durch Erwärmen vom Äther befreit, das zurückbleibende Öl mit Alkohol aufgenommen und nach Paal reduziert.

4. Hydrierung des Kondensationsproduktes.

Die alkoholische Lösung des Kondensationsproduktes nahm nach Zusatz von einer wäßrigen Lösung von 0,05 g kolloidalem Palladium beim Schütteln in einer Wasserstoffatmosphäre begierig Wasserstoff auf, sodaß nach 6 Stunden die Reaktion beendet war. Das Palladium wurde ausgefällt, der Alkohol durch Wasserdampfdestillation entfernt, der wäßrige Rückstand ausgeäthert und der Ätherauszug über geglühter Pottasche getrocknet.

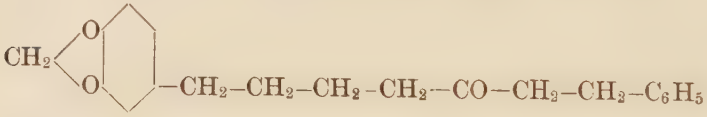
Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine sirupartige Masse zurück, die beim Stehen nicht fest wurde. Sie wurde im Vakuum destilliert. Bei 3 mm und 125—127°

ging ein gelbes Öl über, aus dem in einer Kältemischung Kristalle herauskamen. Sie wurden vorsichtig mit dem Spatel von dem Öl abgehoben und aus Ligroin ausgefroren. An den Wänden des Gefäßes setzten sich dabei reinweiße Kristallwarzen ab, deren Schmelzpunkt genau bei 40—41° lag.

I. 0,1532 g Substanz gaben 0,0990 g H_2O u. 0,4320 g CO_2
II. 0,2192 g „ „ 0,1399 g H_2O u. 0,6178 g CO_2

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{20}H_{22}O_3$	I	II
C = 77,34 %	76,91 %	76,85 %
H = 7,14 %	7,23 %	7,14 %

Es lag das erwartete 1-Phenyl-7-piperonyl-heptan-3-on [ω-Benzyltetrahydromethysticol]



vor.

Lebenslauf.

Ich, Mathilde Gerhardt, ev. Konfession, wurde als Tochter des Gymnasial-Professors Dr. Robert Gerhardt am 24. Februar 1890 zu Potsdam geboren. Ich erhielt meinen ersten Unterricht auf privaten höheren Mädchenschulen, wurde dann durch Privatstunden auf ein Reform-Realgymnasium vorbereitet und trat Ostern 1906 in die Obersekunda der städtischen Realgymnasialklassen für Mädchen zu Berlin ein. Ostern 1909 legte ich an dieser Schule die Reifeprüfung ab.

Während der zwei folgenden Jahre widmete ich mich dem Studium der Medizin und zwar von Ostern 1909 bis Ostern 1910 an der Universität Berlin, im Sommersemester 1910 in Freiburg und im Wintersemester 1910/1911 wieder in Berlin.

Ostern 1911 bezog ich die Georg-August-Universität zu Göttingen, um mich dem Studium der Chemie zuzuwenden. Ich genoß meine ganze chemische Ausbildung an dieser Universität und legte dort auch die Verbandsprüfung ab.

Ich habe die Vorlesungen und Übungen folgender Professoren besucht:

In Berlin: Waldeyer, Virchow, Abderhalden, Börnstein, Eilhard Schulze, Engler, Otto Diels, Simmel, Haguenin, Frey;

in Freiburg: Keibel, Gaupp, Himstedt, Kiliani, Knoop;

in Göttingen: Wallach, Riecke, Koch, Tammann, Fleischmann, Zsigmondy, Borsche, Kötz, Sielisch, Wilke-Dörfurt, Körte.

Ich fühle mich allen meinen Lehrern zu stetem Danke verpflichtet.